

# **Isotopenaustauschstudie zur Kinetik der Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

**Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Jörg Ott**  
aus Basel

|                             |                         |
|-----------------------------|-------------------------|
| Berichterstatter:           | Prof. Dr.-Ing. H. Vogel |
| Mitberichterstatter:        | Prof. Dr. R. Schäfer    |
| Tag der Einreichung:        | 03.05.2004              |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 28.06.2004              |

Darmstadt 2004

D 17



## Abstract

Die Kinetik der industriell bedeutenden Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren wurde unter Verwendung einer transienten Isotopenaustausch-Technik untersucht. Diese Methode, die in der Katalyseforschung unter dem Acronym *SSITKA* (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis) bekannt ist, basiert auf dem Austausch eines Reaktionspartners gegen ein isotopensubstituiertes Äquivalent (hier  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$ ). Dabei werden in Bezug auf alle weiteren Reaktionsparameter stationäre Bedingungen aufrecht erhalten. Es wurde beobachtet, dass der Carbonylsauerstoff des Acroleins in einer schnellen Austauschreaktion unter Einbeziehung des Festkörpersauerstoffs durch das komplementäre Isotop ersetzt wird. Infolgedessen wird auch die doppelt substituierte Acrylsäure gebildet. Zur Gewinnung kinetischer Daten wurde eine Temperaturvariation durchgeführt und ein makrokinetisches Reaktionsmodell an die experimentellen Daten angepasst.

The kinetics of the partial oxidation of acrolein to acrylic acid with Mo/V/W mixed oxide catalysts, a reaction of great importance in industrial chemistry, was studied using transient isotopic tracing. This technique is also known by the acronym *SSITKA* (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis). It is based on the replacement of a reactant by a labeled form in the gas stream (here  $^{16}\text{O}_2$  against  $^{18}\text{O}_2$ ), while the reaction remains operating under steady state. A fast exchange reaction of the carbonyl of acrolein involving lattice oxygen from the catalyst was observed. As a result, the formation of doubly labeled acrylic acid occurs. Measurements at various temperatures were performed to collect kinetic data, the kinetic parameters were obtained by fitting a macrokinetic model to the experimental values.



*Für Anna*



Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der TU Darmstadt, Fachgebiet Technische Chemie, unter der Leitung von Professor Dr.-Ing. H. Vogel in der Zeit vom 9. September 2000 bis 30. April 2004 durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die ausgezeichnete Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen.

Dr.-Ing. Jan Kunert für die hervorragende Zusammenarbeit, Motivation und allgemeine Frustbekämpfung; Dr.-Ing. Alfons Drochner für unzählige Stunden fachlicher Diskussion und die Durchsicht dieser Arbeit.

Meinen Kollegen Dipl.-Ing. Arndt Griebel, Dipl.-Ing. Alexander Zipp, Dipl.-Ing. Susanne Philipp und Dipl.-Ing. Philip Kampe für die schöne Zeit und den gemeinsamen Spaß.

Den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die gute Zusammenarbeit sowie für die zuverlässige und schnelle Durchführung zahlreicher Arbeiten.

Allen meinen Freunden und besonders meinen Eltern für ihre Unterstützung.





# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einführung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Literaturübersicht</b>                                    | <b>7</b>  |
| 2.1      | Acrylsäure . . . . .   | 9         |
| 2.2      | Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren . . . . .                     | 11        |
| 2.3      | Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis . . . . .   | 13        |
| 2.3.1    | Sauerstoffaustausch an Oxiden . . . . .                      | 13        |
| 2.3.2    | Reduktion von Stickoxiden . . . . .                          | 15        |
| 2.3.3    | Methanisierung und Fischer-Tropsch-Synthese . . . . .        | 16        |
| 2.3.4    | Partialoxidationen . . . . .                                 | 18        |
| <b>3</b> | <b>Experimentelles</b>                                       | <b>25</b> |
| 3.1      | Versuchsanlage . . . . .                                     | 27        |
| 3.1.1    | Wasserkühlung Reaktorofen . . . . .                          | 27        |
| 3.1.2    | Temperaturmessung in der Katalysatorschüttung . . . . .      | 28        |
| 3.1.3    | Sauerstoff-Dosierung für Isotopentausch . . . . .            | 29        |
| 3.1.4    | Steuerungssoftware . . . . .                                 | 30        |
| 3.1.5    | Datenerfassung Massenspektrometer . . . . .                  | 30        |
| 3.2      | TP-Reaktionsstudie zur Katalysatorstabilität . . . . .       | 37        |
| 3.2.1    | Bilanzierung der TP-Reaktionsmessungen . . . . .             | 37        |
| 3.3      | Isotopenaustauschexperimente mit $^{18}\text{O}_2$ . . . . . | 41        |
| 3.3.1    | Blindmessungen . . . . .                                     | 41        |
| 3.3.2    | Untersuchung der Gasphasenreaktion . . . . .                 | 42        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.3.3    | SSITKA am Katalysator . . . . .                                 | 42        |
| 3.3.4    | Identifizierung von Reaktionsprodukten mit GC-MS . . . . .      | 43        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>                                | <b>45</b> |
| 4.1      | TP-Reaktionsexperimente . . . . .                               | 47        |
| 4.1.1    | Katalysatorperformance Mo-V-Reihe . . . . .                     | 47        |
| 4.1.2    | Wolfram-Dotierung und thermische Stabilität . . . . .           | 47        |
| 4.1.3    | Leerrohr-Messung . . . . .                                      | 51        |
| 4.2      | Isotopenaustausch . . . . .                                     | 53        |
| 4.2.1    | Isotopenmuster im Massenspektrometer . . . . .                  | 53        |
| 4.2.2    | GC-MS-Analyse . . . . .   | 53        |
| 4.2.3    | Blindmessungen . . . . .  | 56        |
| 4.2.4    | Gasphasen-Reaktion ohne Katalysator . . . . .                   | 57        |
| 4.2.5    | SSITKA am Katalysator . . . . .                                 | 59        |
| <b>5</b> | <b>Modellierung</b>   | <b>61</b> |
| 5.1      | Grundlagen . . . . .  | 63        |
| 5.1.1    | Reaktormodell . . . . .   | 63        |
| 5.1.2    | Temperaturabhängigkeit . . . . .                                | 66        |
| 5.1.3    | Verweilzeit des Gesamtsystems . . . . .                         | 67        |
| 5.1.4    | Matrixschreibweise für Geschwindigkeitsgesetze . . . . .        | 70        |
| 5.1.5    | Potenzansatz für Reaktionsgeschwindigkeiten . . . . .           | 71        |
| 5.2      | Technische Umsetzung . . . . .                                  | 73        |
| 5.3      | Reaktionsmodell . . . . .                                       | 77        |
| 5.3.1    | Aldehyd-Sauerstofftausch und Säurebildung . . . . .             | 77        |
| 5.3.2    | Totaloxidation . . . . .  | 79        |
| 5.3.3    | Reoxidation des Katalysators . . . . .                          | 80        |
| 5.3.4    | Weitere mögliche Reaktionswege . . . . .                        | 80        |
| 5.3.5    | Kinetischer Isotopeneffekt . . . . .                            | 81        |
| 5.3.6    | Modell in Matrixschreibweise . . . . .                          | 81        |
| 5.3.7    | Leerraumvolumen und Verweilzeit in der Katalysatorschüttung . . | 83        |

---

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.3.8    | Anfangskonzentration der Katalysatorspezies . . . . . | 83         |
| 5.4      | Ergebnisse der Modellierung . . . . .                 | 87         |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                | <b>95</b>  |
|          | <b>Literatur</b>                                      | <b>101</b> |



# Abbildungsverzeichnis

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1-1  | Mars-van Krevelen-Mechanismus (Prinzipiskizze) . . . . .                | 5  |
| 1-2  | Reaktionsschema der Acroleinoxidation . . . . .                         | 5  |
| 2-1  | Phasendiagramm $V_2O_5$ – $MoO_3$ nach Volkov et al. . . . .            | 11 |
| 2-2  | Mechanismus der Acroleinoxidation nach Andrushkevich . . . . .          | 12 |
| 2-3  | MS-Antwortsignale auf $C^{18}O_2$ -Sprung . . . . .                     | 19 |
| 2-4  | Reaktionsschema oxidative C-C-Kupplung . . . . .                        | 22 |
| 2-5  | $^{18}O$ -Einbau in Acrolein und $CO_2$ an Bi-Mo-Katalysatoren. . . . . | 23 |
| 3-1  | Reaktorausgang mit Thermoelement-Durchführung . . . . .                 | 28 |
| 3-2  | Fließschema der Sauerstoff-Dosiereinrichtung . . . . .                  | 29 |
| 3-3  | Massenspektrum bei der Bestimmung von CO neben $CO_2$ (schematisch) .   | 32 |
| 3-4  | Temperaturprogramm und Feed-Zusammensetzung TP-Reaktion . . . . .       | 38 |
| 4-1  | TP-Reaktion Mo/V-Mischoxide, Selektivität zu Acrylsäure. . . . .        | 48 |
| 4-2  | TP-Reaktion Mo/V-Mischoxide, Umsatz Acrolein. . . . .                   | 48 |
| 4-3  | TP-Reaktion Mo/V-Mischoxide, Ausbeute Acrylsäure. . . . .               | 48 |
| 4-4  | Selektivität und Zyklenstabilität . . . . .                             | 50 |
| 4-5  | Umsatz und Zyklenstabilität . . . . .                                   | 50 |
| 4-6  | Ausbeute und Zyklenstabilität . . . . .                                 | 50 |
| 4-7  | TP-Reaktionsmessung Leerrohr . . . . .                                  | 51 |
| 4-8  | Massenspektren zur Leerrohrmessung . . . . .                            | 54 |
| 4-9  | Massenspektren zur Messung mit Katalysator . . . . .                    | 54 |
| 4-10 | GC-MS-Chromatogramm . . . . .   | 55 |

---

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4-11 | Massenspektren Acroleinpeak . . . . .   | 55 |
| 4-12 | Massenspektren Acrylsäurepeak . . . . .   | 56 |
| 4-13 | SSITKA im Leerrohr . . . . .  | 58 |
| 4-14 | SSITKA mit Katalysator . . . . .  | 60 |
| 5-1  | Temperaturabhängigkeit der Konzentration . . . . .  | 66 |
| 5-2  | Volumenelemente mit Verweilzeit-Beitrag . . . . .   | 67 |
| 5-3  | Denkbare Zwischenstufen bei der Acroleinoxidation . . . . .                                       | 78 |
| 5-4  | Einfluss der Konzentration von Katalysatorspezies auf die transienten Verläufe . . . . .          | 85 |
| 5-5  | Modellierungsergebnisse $T = 595$ K . . . . .   | 88 |
| 5-6  | Modellierungsergebnisse $T = 630$ K . . . . .   | 89 |
| 5-7  | Modellierungsergebnisse $T = 664$ K . . . . .   | 90 |
| 5-8  | Kinetische Daten aus Arrheniusauftragung der Modellierungsergebnisse .                            | 91 |
| 5-9  | Stationäre Werte aus modellierten Parametern und experimentellen Daten                            | 93 |
| 6-1  | Vorschlag für den Mechanismus des Sauerstoffaustauschs am Acrolein und die Säurebildung . . . . . | 99 |

# 1 Einführung





*„Die katalytische Kraft scheint darin zu bestehen, dass bestimmte Körper durch ihre bloße Gegenwart die bei dieser Temperatur sonst nur schlafenden Verwandtschaften zu erwecken vermögen.“*

Jöns Jakob Berzelius (1779–1848)

*Katalysatoren sind „... solche Stoffe, durch deren Gegenwart langsam verlaufende Reaktionen beschleunigt werden.“*

Wilhelm Ostwald (1853–1932)

Die Katalyse ist einer der wichtigsten Grundpfeiler der chemischen Industrie. Die meisten chemischen Verfahren beinhalten heutzutage mindestens einen Schritt, an dem ein Katalysator beteiligt ist. In vielen Fällen wird durch diesen die Herstellung des Zielprodukts überhaupt erst möglich. In anderen Fällen können die Ausbeute gesteigert und teure oder umweltbelastende Verfahrenswege (was oftmals gleichbedeutend ist) ersetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist der Ersatz des Chlorhydrinverfahrens zur Ethylenoxid-Herstellung durch die silberkatalysierte Direktoxidation. Die Entwicklung und Optimierung von Katalysatorsystemen erschließt somit ein großes ökonomisches und ökologisches Potential.

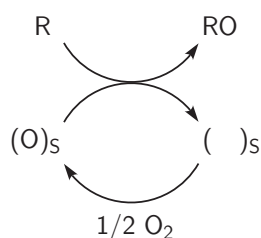
Man unterscheidet zwei Gruppen von Katalysatoren: Homogenkatalysatoren, die im Reaktionsmedium löslich sind, und Heterogenkatalysatoren, die in einer getrennten, i. d. R. festen Phase vorliegen. Im Gegensatz zur homogenen Katalyse, die meist mit wohldefinierten chemischen Verbindungen arbeitet, basiert die heterogene Katalyse auf komplexen und analytisch schwer erfaßbaren Wechselwirkungen zwischen Katalysatoroberfläche und Substrat. Auch wenn in vielen Fällen bereits hoch optimierte Systeme eingesetzt werden, ist das Verständnis für die Vorgänge am Katalysator und seine Wirkungsweise oft nur rudimentär. Die Katalysatorentwicklung in der Industrie verläuft weitgehend empirisch und beruht in weiten Teilen auf Erfahrung. Die Übertragung vorhandener Erkenntnisse

auf ähnliche Verfahren ist oftmals nicht möglich. So kann z. B. der in der Acrylsäureproduktion eingesetzte Mischoxid-Katalysator nicht für die Produktion der eng verwandten Methacrylsäure eingesetzt werden, da die Ausbeuten unwirtschaftlich niedrig sind. Stattdessen finden Heteropolysäure-Katalysatoren Verwendung, die ebenfalls zur Klasse der Mischoxide zählen, jedoch erheblich geringere Standzeiten aufweisen. Ein Beispiel aus einer anderen Reaktionsklasse ist Propylenoxid, das im Gegensatz zu Ethylenoxid bis heute nicht durch Direktoxidation mit Luftsauerstoff hergestellt werden kann.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt konzentrieren sich die Forschungsanstrengungen weniger auf die wirtschaftliche Optimierung von Katalysatoren als auf das Verständnis für deren Wirkungsweise, auch um auf diesem Wege das „Werkzeug“ für eine zielgerichtete Entwicklung zu erhalten („*rational catalyst design*“). Die Katalyseforschung ist interdisziplinär und umfasst unter anderem anorganische und organische Synthese, Strukturforschung, Kinetik und Reaktionstechnik.

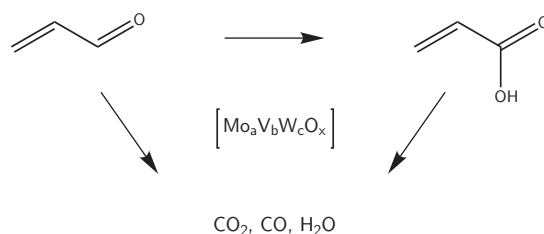
Etwa ein Viertel der wichtigsten industriell hergestellten organischen Chemikalien wird durch heterogen katalysierte Partialoxidation gewonnen.[1] Darunter sind Zwischenprodukte wie Acrolein, Acrylsäure, Acrylnitril, Methacrylsäure, MTBE, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Ethylenoxid, die im Maßstab von vielen Millionen Tonnen pro Jahr hergestellt werden. Bei einem großen Teil dieser Prozesse werden Übergangsmetalloxide als Katalysatoren eingesetzt. Deren Metallzentren haben die Eigenschaft, leicht ihren Oxidationszustand zu wechseln und bieten sich daher als Sauerstoffüberträger an. Im Gegensatz zu metallischen Katalysatoren ist dabei der im Katalysator gebundene Sauerstoff aktiver Reaktionspartner und kann an das Substrat abgegeben werden. Die Reoxidation des Katalysators erfolgt mechanistisch getrennt davon mit einer Sauerstoffquelle (z. B. Gasphasensauerstoff), in der Summe bleibt der Katalysator somit unverändert. Dieser Mechanismus, der häufig in dieser Reaktionsklasse anzutreffen ist, ist unter der Bezeichnung „Mars-van Krevelen-Mechanismus“[2] bekannt (Abb. 1-1).

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, die ebenfalls zu der genannten Reaktionsklasse gehört und technisch an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren durchgeführt wird. Typisch für Partialoxidationen ist, dass hier ein Reak-



**Abb. 1-1:** Mars-van Krevelen-Mechanismus (Prinzipskizze).

tionsnetzwerk aus Parallel- und Folgereaktionen vorliegt, wie in Abb. 1-2 gezeigt. Damit untrennbar verbunden ist die Problematik, dass es sich bei der Zielverbindung um ein Zwischenprodukt handelt. Die industriell eingesetzten hochoptimierten Katalysatorsysteme ermöglichen Ausbeuten von mehr als 90 %, sind also weitgehend optimiert. Die genaue Wirkungsweise ist dagegen bis heute nahezu unbekannt.



**Abb. 1-2:** Reaktionsschema der Acroleinoxidation.

Ein großes Potential für die Aufklärung der Mechanismen dieser Reaktion besitzt der Einsatz von isopenmarkierten Edukten. Auf diese Weise können der „Weg“ einzelner Atome im Reaktionsnetzwerk verfolgt und Reaktionswege sichtbar gemacht werden, die bei einer klassischen Gasphasenanalyse nicht erkennbar sind. Eine spezielle Form dieser Experimentiertechnik wurde in dieser Arbeit eingesetzt: Der Isotopenaustausch unter ansonsten stationären Bedingungen, eine Methode, die auch unter dem Akronym *SSITKA* (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis) bekannt ist. Dies ermöglicht darüber hinaus die Konzentrationsbestimmung von Festkörperspezies oder an die Katalysatoroberfläche gebundenen Zwischenstufen, die über ein herkömmliches Experiment unter stationären Bedingungen nicht zugänglich sind.

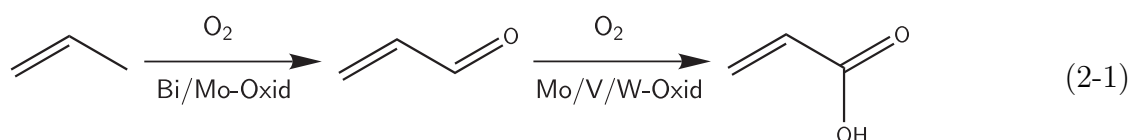


## **2 Literaturübersicht**



## 2.1 Acrylsäure

Das heute dominierende Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure ist ein zweistufiger Prozess ausgehend von Propen über das Zwischenprodukt Acrolein (Gl. 2-1).[3]



In der ersten Stufe werden dabei Propen und Luft an einem Mischoxid-Katalysator auf Bi/Mo-Basis bei 350 bis 380 °C und 1 bis 2 bar mit 95 % Umsatz zu Acrolein oxidiert. Das Reaktionsgemisch wird ohne Aufarbeitung in die zweite Stufe überführt und dort bei 260 bis 300 °C an einem Mo/V/W-Mischoxid zu Acrylsäure umgesetzt. Als organisches Nebenprodukt fallen geringe Mengen Essigsäure an, was im Wesentlichen auf die Folgeoxidation von in der ersten Stufe anfallendem Acetaldehyd zurückzuführen ist.

Die direkte Oxidation von Propen zu Acrylsäure ist ebenfalls möglich, aber wirtschaftlich nicht konkurrenzfähig, da lediglich Ausbeuten von 50 bis 60 % erreicht werden. Darüber hinaus weist der eingesetzte Molybdänoxid-Katalysator mit Telluroxid als Promotor aufgrund der Sublimationsneigung von Telluroxid nur geringe Standzeiten auf.

Acrylsäure findet hauptsächlich Verwendung als Zwischenprodukt für die Herstellung von Acrylaten. Polyacrylsäure und das Polyacrylat-Natriumsalz werden als Dispergier- und Flockungsmittel eingesetzt. Quervernetzte Natriumpolyacrylate besitzen große Wasseraufnahmekapazität und werden in großem Maßstab als Absorber in Hygieneartikeln verarbeitet. Eine weitere große Gruppe von Folgeprodukten sind die Acrylsäureester, die ausschließlich für die Produktion von Polymeren (Polyacrylate) mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten verwendet werden. Etwa 80 % der Methylester-Produktion geht als Copolymer in die Acrylfaser-Herstellung ein. Der Ethyl- und Butylester sind Bestandteil von lösungsmittel- und wasserbasierten Farben und Lacken. Der 2-Ethylhexylester findet sich in Aufklebern und in Abdichtungsmitteln für Baustoffe.

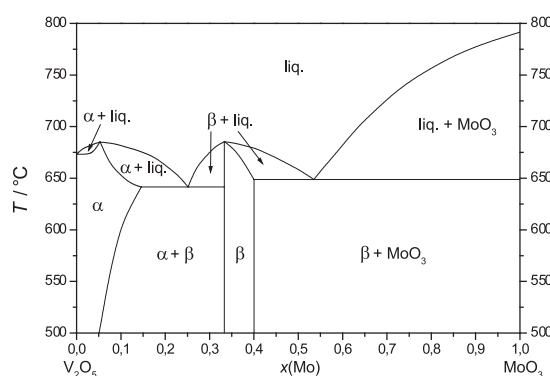
Die Weltjahresproduktion von Acrylsäure liegt derzeit bei 2,5 bis 3 Mio. t a<sup>-1</sup>.





## 2.2 Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren

Die Basis für dieses Katalysatorsystem sind Molybdän-Vanadium-Mischoxide, die in der Regel als komplexes Multiphasen-System vorliegen. Es existieren einige thermodynamisch stabile Modifikationen, die bei hohen Temperaturen über Schmelzpräparation dargestellt werden können. In der Literatur ist für diese stabilen Mischoxide ein Phasendiagramm bekannt[4], das neben den reinen Oxiden  $\text{MoO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  lediglich zwei Mischoxidphasen beschreibt ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase).



**Abb. 2-1:** Phasendiagramm  $\text{V}_2\text{O}_5$ – $\text{MoO}_3$  nach Volkov et al.[4]

Für die Katalyse von Bedeutung sind vor allem metastabile Tieftemperaturmodifikationen, die man über Precursor-Routen, z. B. aus Ammoniumsalzen von Heteropolysäuren, bei Temperaturen bis maximal 400 °C erhält. Der Einsatz einer schnellen Trocknungsmethode bei der Precursor-Synthese wirkt unterstützend auf die Ausbildung metastabiler Phasenanteile. In der Industrie ist daher die Sprühtrocknung ein wichtiger Bestandteil der Katalysatorherstellung, da auf diese Weise Festkörper mit großen röntgenamorphen Anteilen erhalten werden.

Als besonders aktiv und selektiv haben sich Mischoxide mit einem Mo/V-Verhältnis von etwa 3:1 erwiesen.[5, 6] Höhere Vanadiumanteile führen zu geringer Selektivität bei hoher Aktivität, reines Molybdänoxid ist dagegen nahezu inaktiv.

In einem reinen Mo/V-Mischoxid sind die metastabilen Strukturen jedoch thermisch wenig belastbar, was zum Teil schon bei der Kalzinierung (Umwandlung Precursor zu

Mischoxid) zu Phasenumwandlungen führt, die mit der Rekristallisation der amorphen Anteile einhergehen. Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe von Wolfram bereits in geringen Mengen einen stabilisierenden Einfluss hat. Dieser ist bereits während der Präparation feststellbar und äußert sich in einer Steigerung der röntgenamorphen Phasenanteile.[5]

Aufgrund seiner im Vergleich zu Molybdän und Vanadium hohen Sauerstoffbindungsstärke ist Wolfram mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht direkt am Prozess der Sauerstoffübergabe beteiligt, sondern wirkt im Wesentlichen als Strukturpromotor. Ein Indiz dafür liefern aktuelle XAS-Untersuchungen, die zeigen, dass sich der Oxidationszustand des Wolframs bei einer Reduktion des Mischoxids mit Acrolein nicht ändert.[7] In anderen, industriell eingesetzten Katalysatorsystemen wird statt Wolfram Niob verwendet, das einen ähnlichen Effekt hat.

Die Struktur von Mo/V(/W)-Mischoxiden und die Suche nach den aktiven Phasen ist Gegenstand vielfältiger Untersuchungen. Ein detailliertes Gesamtbild des bisherigen Kenntnisstandes über dieses Katalysatorsystem ergibt sich z. B. aus den Dissertationsarbeiten von Böhling, Petzold, Fehlings, Krauß, Böhnke und Dieterle.[8–13]

Ein detaillierter Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus der Acroleinoxidation wurde von Andrushkevich veröffentlicht (Abb. 2-2). Hierzu wurden umfassende Arbeiten durchgeführt, in denen mittels IR-Spektroskopie und Thermodesorptionsmessungen (TPD) Aussagen über die an der Reaktion beteiligten Oberflächenspezies und deren Umwandlung getroffen werden konnten.[6] Die wichtigsten Intermediate sind dabei ein kovalent gebundener Komplex zwischen Festkörpersauerstoff und der Carbonylgruppe (asymmetrischer Acrylatkomplex) sowie ein ionisch an  $V^{IV}$  gebundener, symmetrischer Acrylatkomplex.

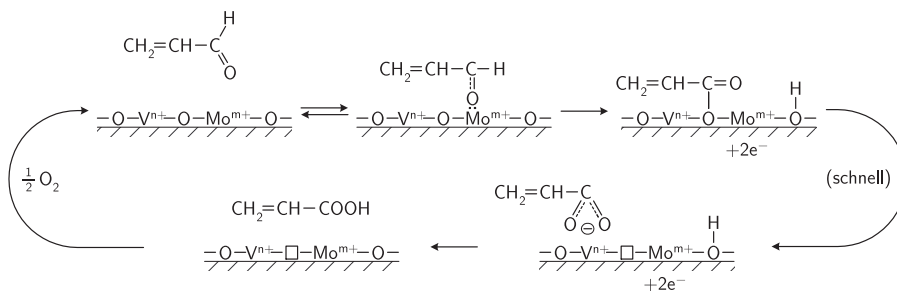


Abb. 2-2: Mechanismus der Acroleinoxidation nach Andrushkevich.[6]

## 2.3 Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis

Experimente mit Isotopenmarkierung werden bereits seit über 50 Jahren in der Katalysatorforschung eingesetzt.[14, 15] Zunächst handelte es sich dabei um stationäre Experimente, die sich z. B. mit dem Austausch von Sauerstoff zwischen Metalloxiden und Wasserdampf beschäftigten.[16–18] Um 1973 schlug Happel die Erweiterung dieser Technik auf transiente Versuche vor[14, 19, 20] und leistete in der Folgezeit Pionierarbeit auf diesem Gebiet mit dem Schwerpunkt der Modellierung der erhaltenen Ergebnisse.

Das Verfahren, im stationären Betrieb eine Eduktkomponente gegen ein isotonenmarkiertes Äquivalent auszutauschen, ist eine spezielle Form der transienten Analyse und geht wesentlich auf Biloen[21] zurück, der auch den Begriff „Instationäre Kinetik“ einführte. Später wurde diese Technik auch als „*Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis*“ mit dem Akronym SSITKA bezeichnet, das sich erstmals bei Goodwin[22] findet. Ebenfalls von Goodwin stammt ein 1995 veröffentlichter Übersichtsartikel, der eine Vielzahl von transienten Isotopenuntersuchungen zitiert.[23]

Inzwischen hat sich die SSITKA zu einer relativ häufig in der heterogenen Katalyse eingesetzten Methode entwickelt. Begrenzende Faktoren sind dabei die hohen Kosten für die isotonenmarkierten Komponenten sowie die Analytik. Mit steigender Komplexität der verwendeten Moleküle werden schnell die Grenzen der apparativen Möglichkeiten erreicht. Ein Problem ist dabei die Überlagerung von Molekülen und Molekülfragmenten im Massenspektrometer, die eine Quantifizierung erschwert oder sogar verhindert. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick zu den bislang publizierten Einsatzgebieten und Ergebnissen gegeben. Dabei werden auch einige grundlegende Reaktionsprinzipien aufgezeigt, in deren Kontext die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zu setzen sind.

### 2.3.1 Sauerstoffaustausch an Oxiden

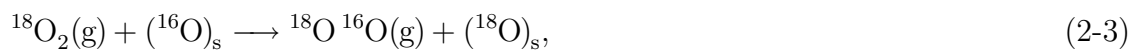
Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, war der Sauerstoffaustausch zwischen Metalloxiden und Gasphasensauerstoff bereits früh Gegenstand kinetischer Unter-

suchungen. In einem Artikel aus neuerer Zeit von Ponec *et al.*[24] wird auf die grundlegenden Arbeiten von Winter[18], Klier[25] und Boreskov[26] Bezug genommen und aktuelle Ergebnisse vorgestellt.

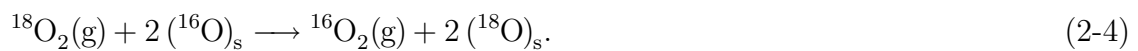
Ein Sauerstoffmolekül kann eines seiner Atome über drei mögliche Wege austauschen. Die erste Möglichkeit ist ein Austausch mit einem weiteren Sauerstoff-Molekül aus der Gasphase ohne Beteiligung von Festkörper-Sauerstoff. Bei diesem Mechanismus wird der Sauerstoff vermutlich durch Metallionen auf der Oxid-Oberfläche aktiviert:



Unter Beteiligung des Festkörpersauerstoffs ist zum einen die Bildung der „gekreuzten“ Spezies zu beobachten



zum anderen ein Mechanismus, der zum Austausch beider Atome führt:



Die kinetischen Parameter dieser Reaktionsmechanismen konnten in den Untersuchungen von Winter und Klier nur mit begrenzter Genauigkeit bestimmt werden, da Sauerstoff-Mischungen mit einem relativ geringen  $^{18}\text{O}$ -Anteil von etwa 18 % eingesetzt wurden. Boreskov konnte aufgrund der verwendeten Methodik nur eine Summe der drei einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Ponec wendete die von Klier und Tsuchiya[27] entwickelten Methoden zur Bestimmung aller drei Konstanten an. Untersucht wurden die Übergangsmetall-Oxide der 4. Periode von  $\text{V}_2\text{O}_5$  bis  $\text{ZnO}$ . Die Experimente wurden in einer Batchapparatur unterhalb von 1 mbar durchgeführt, um Stofftransportlimitierung zu vermeiden. Typischerweise wurden Temperaturen von etwa 500 °C eingestellt und die Sauerstoffkonzentrationen auf einer Zeitskala von 3 h massenspektrometrisch verfolgt.

Die Ergebnisse zeigten, dass an allen Oxiden mit Ausnahme von  $\text{V}_2\text{O}_5$  ein Sauerstoffaustausch nach Gl. 2-3 und 2-4 stattfindet. An  $\text{V}_2\text{O}_5$  konnte dagegen ausschließlich der

Mechanismus ohne Bildung des gekreuzten Sauerstoffs beobachtet werden (Gl. 2-4). Bei tiefen Temperaturen ist dieser Mechanismus generell vorherrschend, während bei hohen Temperaturen (i. d. R.  $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) der oberflächenaktivierte Austausch zwischen Gasphasenmolekülen (Gl. 2-2) bevorzugt ist. In letzterem Punkt bilden  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eine Ausnahme, hier konnte keine Austauschaktivität nach diesem Mechanismus festgestellt werden.

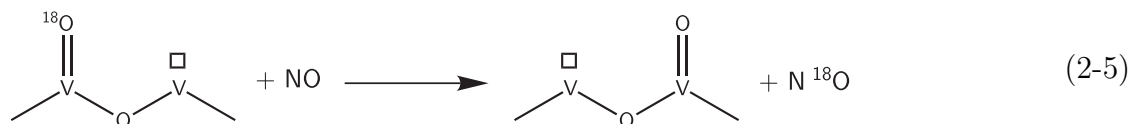
Festzustellen ist, dass bereits unterhalb von  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Sauerstoffaustausch an Oxiden stattfindet, die mit den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorsystemen verwandt sind. Vanadiumpentoxid zeigt dabei im Vergleich zu den übrigen Metalloxiden der 4. Periode die geringste Aktivität, sie wird mit  $10^9\text{ Molekülen m}^{-2}\text{ s}^{-1}$  bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  angegeben.

### 2.3.2 Reduktion von Stickoxiden

Die selektive katalytische Reduktion von NO wurde von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Efsthathiou[28] und Janssen[29–31] beschreiben Experimente zur Reduktion mit Ammoniak an  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Ozkan[32, 33] setzte einen Pd/ $\text{TiO}_2$ -Katalysator mit Methan als Reduktionsmittel ein. Es wurden isotoopenmarkierte Komponenten mit  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}$  eingesetzt. Da diese Thematik abgesehen von dem verwendeten Vanadiumoxid nichts mit der Acroleinoxidation gemeinsam hat, soll an dieser Stelle nur auf ein ausgewähltes Detail der Ergebnisse eingegangen werden:

Janssen beobachtete den in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Austausch von Sauerstoff mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  bereits im Temperaturbereich von  $300$  bis  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Daneben konnte festgestellt werden, dass auch NO-Moleküle einen Sauerstoffaustausch mit V=O-Gruppen durchführen. Dieser Effekt wird als Isotopenaustauschreaktion (engl. „*isotopic scrambling*“) bezeichnet und ist bei einer Vielzahl von Molekülen und Reaktionen anzutreffen. Dies wird auch gezielt zur Synthese isotoopenmarkierter Moleküle eingesetzt (z. B. Wilzbach-Technik zur Tritiierung).[34] Für den NO-Austausch schlägt Janssen einen Mechanismus vor, der an

einer V=O-Gruppe mit benachbarter Sauerstoffleerstelle abläuft (Gl. 2-5), ohne jedoch genauer auf mögliche Einzelschritte und Zwischenstufen einzugehen.



### 2.3.3 Methanisierung und Fischer-Tropsch-Synthese

Die CO-Hydrierung (Methanisierung, Gl. 2-6) und die verwandte Fischer-Tropsch-Synthese (Gl. 2-7) sind Thema eines großen Teils der Veröffentlichungen zu Isotopenexperimenten in der heterogenen Katalyse.



Diese Reaktionen werden technisch i. d. R. an Nickel- bzw. Kobalt-Katalysatoren durchgeführt, aber auch andere Metalle wie Fe, Ru und Pd kommen in Frage. Das Interesse an dieser Reaktion ist weniger wirtschaftlich begründet als in ihrer Eignung als Modellsystem für die Anwendung transientscher Techniken. Bei der CO-Hydrierung sind zum einen schnelle Reaktionsschritte wie die Aktivierung von CO und H<sub>2</sub> involviert, zum anderen kommt es zur Akkumulation reaktiver und weniger reaktiver Spezies auf der Oberfläche des Katalysators und im Bulk.[35] Die Möglichkeit der Separation von Geschwindigkeitskonstanten und Oberflächenkonzentrationen ist ein entscheidender Vorteil der transienten Technik gegenüber stationären Methoden.[21, 36] Letztere liefern häufig keine eindeutigen Daten[37], da nur die Reaktionsgeschwindigkeit (Turn Over Frequency) als Produkt einer Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der Oberflächenbedeckung  $\theta$  zugänglich ist:

$$\text{TOF} = k \cdot \theta. \quad (2-8)$$

Dagegen bestimmt im transienten Experiment der  $k$ -Wert die Kurvenform der Produktverläufe und ermöglicht damit den Zugang zu  $\theta$ , da der Endwert durch die Reaktionsgeschwindigkeit vorgegeben ist.

Bell[38] beschreibt, dass Kohlenstoff-Spezies auf der Oberfläche wichtige Intermediate der CO-Hydrierung darstellen. Durch Einsatz von  $^{13}\text{CO}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}$  und  $\text{D}_2$  konnten die Oberflächen-Konzentrationen der Reaktionspartner bestimmt werden. Dabei wurde unter anderem eine Technik angewendet, die sich auch bei mehreren anderen Autoren findet: die Reduktion einer mit Intermediaten vorbelegten Oberfläche mit  $\text{D}_2$ . Bell identifizierte zwei adsorbierte Kohlenstoffspezies unterschiedlicher Reaktivität. Dies wurde später von Happel[39] bestätigt und durch Modellierung mit zwei parallelen, jeweils zu  $\text{CH}_4$  führenden Mechanismen untermauert. Bennett[40] stellte fest, dass die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Reaktion die Dissoziation von CO und die Hydrierung von „ $\text{CH}_x$ “ auf der Oberfläche sind. Die  $\text{CH}_x$ -Konzentration wurde durch Umschalten von  $\text{CO}/\text{H}_2$  auf  $\text{CO}/\text{D}_2$  aus dem transienten Verlauf bestimmt. Dabei wurden keinerlei gemischte CHD-Spezies beobachtet, woraus zu schließen ist, dass es sich bei  $\text{CH}_x$  um reinen Kohlenstoff mit  $x = 0$  handelt.

Anders sehen die Ergebnisse aus, die von Happel mit auf  $\text{MoS}_2$  basierenden Katalysatoren erhalten wurden. Im Gegensatz zu den metallischen Katalysatoren verläuft hier die Methanisierung nach einer anderen Bruttoreaktionsgleichung, die weniger Wasserstoff benötigt (Gl. 2-9), was bei entsprechender Feed-Zusammensetzung eine interessante Alternative darstellt.



Hier wurden bei dem transienten Experiment mit  $\text{D}_2$  alle gemischten  $\text{CH}_x\text{D}_{(4-x)}$ -Spezies mit im Verlauf des Experiments zunehmendem D-Anteil gefunden. Dies ist auf eine hohe Konzentration von adsorbiertem  $\text{H}_2$  zurückzuführen, die erst langsam von  $\text{D}_2$  verdrängt wird. Ein solcher Effekt tritt bei den metallischen Katalysatoren offensichtlich nicht auf.

Ein weiteres interessantes Ergebnis zeigen die Untersuchungen von Biloen[41] zum Kettenlängenwachstum bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Die Anwendung von transienten

Techniken ermöglicht hier die Bestimmung der Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten der für die Kettenlängen-Verteilung (Schulz-Flory-Verteilung) relevanten Elementarschritte (Kettenlängenwachstum und Desorption), während ein stationäres Experiment nur deren Quotient liefern kann.

### 2.3.4 Partialoxidationen

Partialoxidationen verlaufen im Allgemeinen nach komplexeren Mechanismen als die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Reaktionsklassen. Daraus resultiert ein gesteigerter Schwierigkeitsgrad bezüglich der Auswertung von Isotopenexperimenten. Dementsprechend finden sich bisher auch nur verhältnismäßig wenige Veröffentlichungen zu diesem Thema. Im Wesentlichen wurden drei Reaktionen behandelt, wobei in allen Fällen der Austausch zwischen metall- und kohlenstoffgebundenem Sauerstoff im Mittelpunkt des Interesses steht.

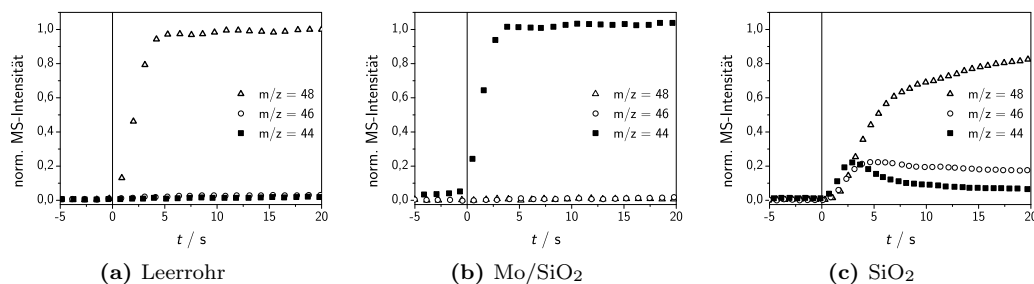
#### 2.3.4.1 Partialoxidation von Methan zu Formaldehyd

Die Partialoxidation von Methan zu Formaldehyd (Gl. 2-10) wurde unter anderem von Mims[42] an  $\text{SiO}_2$ -geträgertem Molybdänoxid unter Verwendung von  $^{18}\text{O}_2$  sowie  $^{18}\text{O}$ -markiertem  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  untersucht.



Nach dem Umschalten von  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  auf  $^{18}\text{O}_2$  im stationären Zustand wurde ein nur sehr langsam abfallender  $^{16}\text{O}$ -Anteil in den Produktspezies gefunden. Mims beschreibt, dass derartige Ergebnisse bei mehreren ähnlichen Untersuchungen zu Partialoxidationen erhalten wurden, was meist auf die Beteiligung von Bulksauerstoff aus dem Oxid zurückgeführt wurde. Ein Sauerstoffaustausch zwischen den Produkten und dem Festkörper im Anschluss an die eigentliche Reaktion kann jedoch dazu führen, dass aus dem Produktspektrum keine Rückschlüsse auf die reaktiven Sauerstoffspezies während der Partialoxi-



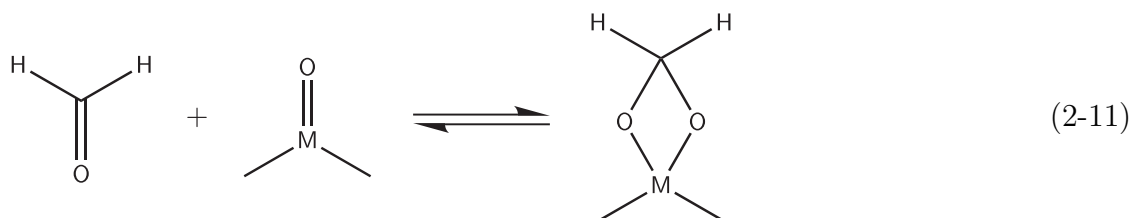


**Abb. 2-3:** MS-Antwortsignale auf  $C^{18}O_2$ -Sprung (4 % v. Gesamt-Gasstrom), Zugabe zu Mischung von  $CH_4$  (63 %),  $C^{16}O_2$  (7 %) in Ar,  $T = 650\text{ }^{\circ}C$ . [42]

dation gezogen werden können. Dieser sekundäre Austausch wurde für  $CO_2$ , CO und Formaldehyd näher untersucht.

Im Falle des  $CO_2$  konnte ein sehr schneller Sauerstoffaustausch mit Molybdänoxid beobachtet werden. Eine Zugabe von  $C^{18}O_2$  zu einem Gemisch von  $CH_4$  und  $C^{16}O_2$  unter Reaktionsbedingungen führt am Molybdänoxid-Katalysator zu einer  $C^{16}O_2$ -Antwort (Abb 2-3b), im Gegensatz zum Leerrohr-Experiment (Abb 2-3a), bei dem erwartungsgemäß ein  $C^{18}O_2$ -Signal zu beobachten ist. Diese Reaktion findet offenbar auch bei erheblich tieferen Temperaturen statt; konkrete Daten hierzu wurden jedoch nicht veröffentlicht. Auch am Trägermaterial  $SiO_2$  ist ein Austausch zu beobachten (Abb. 2-3c), allerdings verläuft dieser mindestens zwei Größenordnungen langsamer und die ausgetauschte Stoffmenge an Sauerstoff ist erheblich geringer. Neben dem  $C^{16}O_2$ -Signal wird in diesem Fall auch gemischt substituiertes  $C^{16}O^{18}O$  gefunden. Auch Formaldehyd ist einem raschen Austausch unterworfen. Dies zeigt ein Experiment, bei dem ein Inertgasstrom mit ca. 1 % Formaldehyd über einen teilweise mit  $^{18}O$  voroxidierten Katalysator geleitet wird. Die Bildung von  $HCH^{18}O$  ist zu beobachten, es stellt sich ein  $^{18}O$ - $^{16}O$ -Verhältnis ein, das dem in einem vorangegangenen transienten Experiment bestimmten Verhältnis im Katalysator entspricht. Auch bei  $300\text{ }^{\circ}C$  findet dieser schnelle Austausch noch statt. Formaldehyd bleibt also unter drastischen Reaktionsbedingungen stabil, d.h. bleibt abgesehen vom Isotopentausch unverändert, durchläuft dabei aber multiple Sauerstoffaustauschreaktionen. Mims erklärt dieses Phänomen durch die reversible Bildung einer Dioxymethylen-Oberflächenspezies, die formal einem Acetal entspricht (Gl. 2-11). Yoshida[43] berichtet

von einer analogen Reaktion von Aceton mit  $V_2O_5/SiO_2$  bei 200 bis 300 °C, schlägt allerdings keinen Mechanismus vor.



Die Untersuchungen zum Austausch zwischen  $C^{18}O$ ,  $^{18}O_2$  und dem Katalysator zeigten im Gegensatz zu den Ergebnissen mit  $CO_2$  und  $HCHO$  keine messbaren Umsätze. Zusammengefasst ist festzustellen, dass der sekundäre Austausch mit seiner schnellen Kinetik die Vorgänge während der eigentlichen Partialoxidation vollständig überlagert, die damit für Isotopenexperimente nicht zugänglich ist.

Ozkan veröffentlichte zeitgleich mit Mims einen Artikel mit Untersuchungen zur Partialoxidation von Methan mit identischem Katalysatorsystem und Reaktionsbedingungen, allerdings wurden keine Experimente zum sekundären Austausch durchgeführt.[44] Bei einer SSITKA  $C^{16}O_2 \rightarrow C^{18}O_2$  ohne Methan wurde der in Abschnitt 2.3.1 beschriebene Sauerstofftausch ohne Kreuzprodukt (Gl. 2-4, S. 14) festgestellt.

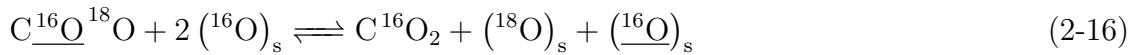
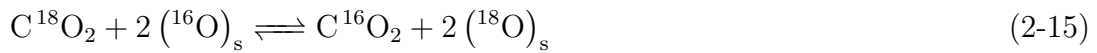
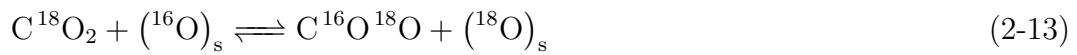
Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Mims beobachtete Ozkan nur geringfügigen Einbau von  $^{18}O$  in Formaldehyd. Der Vergleich der transienten Verläufe der  $CO$ - und  $CO_2$ -Spezies zeigt für  $CO$  einen wesentlich geringeren  $^{18}O$ -Einbau, die Experimente wurden jedoch vor Erreichen eines stationären Zustandes abgebrochen (16 min).

Umfangreiche Untersuchungen zum sekundären Sauerstoffaustausch von  $CO_2$  an geträgertem Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5/SiO_2$  bzw.  $V_2O_5/Al_2O_3$ ) bei 600 °C stammen von Goodwin.[45, 46] Nach Austausch  $^{16}O_2 \rightarrow ^{18}O_2$  beobachtete er zunächst die Bildung von  $C^{16}O^{18}O$  als Hauptprodukt mit anschließend sehr langsam abnehmender Konzentration zugunsten von  $C^{18}O_2$  ( $SiO_2$ -Träger). Noch deutlicher ist dieser Effekt an dem  $Al_2O_3$ -geträgerten System, wo bis Versuchsende (5,5 min) noch keine Abnahme im Signal der

gemischtsubstituierten Spezies festzustellen ist. Die Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion



liegt seinen Messungen zufolge bei 4. Weitere mögliche Austauschreaktionen sind in Gl. 2-13 bis Gl. 2-16 aufgeführt, deren Auftreten vermutlich mit dem Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen auf der Oberfläche zusammenhängt. Es konnte allerdings keine Abhängigkeit von der Anwesenheit von Methan als Reduktionsmittel gefunden werden.



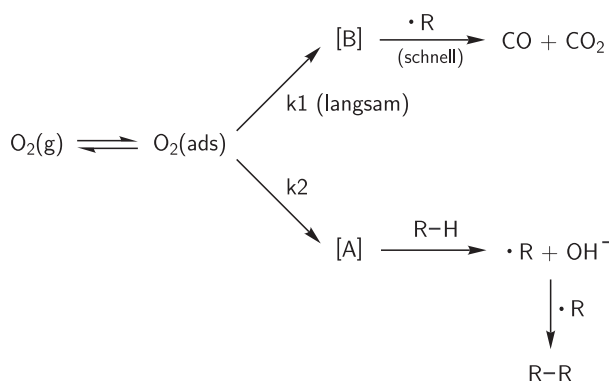
Ein solcher Zusammenhang konnte andererseits für den ebenfalls untersuchten Austausch zwischen Gasphasen-Sauerstoff und Festkörper nachgewiesen werden. Goodwin beobachtete einerseits ein Tailing im  $^{16}\text{O}_2$ -Signal, das auf die Reaktion in Gl. 2-4 zurückgeführt werden kann, daneben auch  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  mit geringer, aber über einen langen Zeitraum (5 min) konstanter Konzentration. Während der Partialoxidation in Anwesenheit von Methan ist eine deutliche Beschleunigung dieses Vorgangs zu beobachten.

#### 2.3.4.2 Partialoxidation von Methan zu Ethan

Kennzeichnend für diese Reaktion ist ein radikalischer Mechanismus, der über Kupplung von  $\text{CH}_3$ -Radikalen zu Ethan und ggf. höheren Alkanen führt:



Ekstrom[47–49] untersuchte diese Reaktion mit Samariumoxid ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) als Katalysator bei einer Temperatur von 700 °C. Dabei wurden sowohl  $^{18}\text{O}$  als auch  $^{13}\text{C}$  zur Markierung

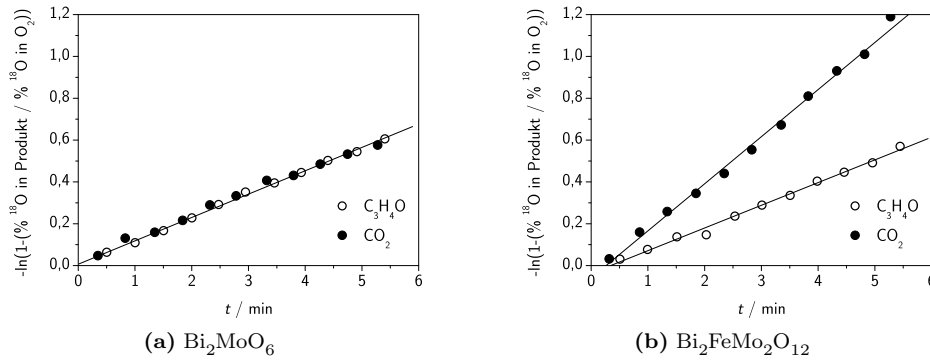


**Abb. 2-4:** Reaktionsschema oxidative C-C-Kupplung nach Ekstrom.[49]

eingesetzt und komplementäre Messungen korreliert. Auffälliges Ergebnis dabei ist, dass die  $\text{CO}_2$ -Antwortkurven auf einen (kurzzeitigen) Austausch von  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$  einen langsam abfallenden Verlauf zeigen, während sie bei einem entsprechenden  $^{13}\text{CH}_4$ -Puls sehr steil sind und praktisch unmittelbar auf der Pulsflanke liegen. Als Erklärung wird ein Reaktionsschema formuliert, wonach zwei unterschiedliche Sauerstoff-Spezies [A] und [B] mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aus adsorbiertem  $\text{O}_2$  gebildet werden (Abb. 2-4). Die langsam gebildete Spezies [B] reagiert schnell zu  $\text{CO}_2$  und CO ab, während [A] über H-Abstraktion zur Bildung von Alkyl-Radikalen führt. Auch Untersuchungen mit deuteriertem Methan (Wechsel von  $\text{CH}_4$  auf  $\text{CD}_4$ ) stützen diese Annahme, da unmittelbar nach dem Sprung die Bildung von  $\text{C}_2\text{D}_6$  zu beobachten ist.

#### 2.3.4.3 Partialoxidation von Propen zu Acrolein

Aus der Arbeitsgruppe von Keulks stammt eine Serie von Artikeln zur Partialoxidation von Propen zu Acrolein, im Wesentlichen mit Bismutmolybdaten oder Antimon-Mischoxiden. Einige dieser Veröffentlichungen beziehen sich auf den Einsatz von Isotopen, hauptsächlich wurden transiente Experimente mit  $^{18}\text{O}_2$  und mit deuteriertem Propen durchgeführt.[50–54] In Bezug auf den Sauerstoffaustausch mit dem Oxid war bei Experimenten mit einer Mischung von  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  bei 450 °C keine Bildung von  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  zu beobachten. Aus den Isotopenmessungen bei der Propenoxidation, die durch klassische Kinetikexperimente zur Bestimmung von Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien



**Abb. 2-5:**  $^{18}\text{O}$ -Einbau in Acrolein und  $\text{CO}_2$  bei  $T = 450^\circ\text{C}$ . [50]

ergänzt wurden, leitet Keulks ab, dass die Oxidation ausschließlich nach einem Redox-Mechanismus unter Festkörper-Beteiligung verläuft (Mars-van Krevelen-Mechanismus). Für den Vergleich der Acrolein- und der  $\text{CO}_2$ -Signale (Abb. 2-5) wurde eine Darstellung gewählt, die das Verhältnis der  $^{18}\text{O}$ -Anteile in Produkt und  $\text{O}_2$ -Feed zeigt. Es gilt:

$$\frac{\%^{18}\text{O in Produkt}}{\%^{18}\text{O in O}_2} = 1 - \exp(-Ft/V). \quad (2-18)$$

Dabei ist  $F$  der Sauerstoff-„Fluss“ aus dem Katalysator, was der O-Stoffmenge in den Oxigenaten entspricht,  $V$  die Stoffmenge des Katalysatorsauerstoffs, der an der Bildung eines bestimmten Produkts beteiligt ist. Bei einer Auftragung von

$$-\ln \left( 1 - \frac{\%^{18}\text{O in Produkt}}{\%^{18}\text{O in O}_2} \right)$$

gegen die Zeit sollte sich daraus eine Gerade mit der Steigung  $F/V$  ergeben und so eine Bestimmung der jeweils beteiligten Sauerstoffmenge ermöglichen. Ein Wert von 0 bedeutet in dieser Darstellung, dass in einer reinen  $^{18}\text{O}_2$ -Atmosphäre ausschließlich  $^{16}\text{O}$  im Produkt gefunden wird, ein Wert von 1 entspricht einem  $^{18}\text{O}$ -Anteil von ca. 63 %. Bei dem reinen Bismutmolybdat-Katalysator (Abb. 2-5a) zeigt sich, dass sowohl Acrolein als auch Kohlendioxid ausschließlich aus Festkörper-Sauerstoff gebildet werden. Dabei ist die Menge des zu Verfügung stehenden Sauerstoffs für beide Reaktionen identisch. Die Resultate mit dem eisenhaltigen Katalysator (Abb. 2-5b) suggerieren dagegen, dass weniger Sauerstoff für die Totaloxidation als für die Partialoxidation zur Verfügung steht ( $V$

ist kleiner, da  $F$  für beide Reaktionen identisch), was Keulks aber anzweifelt. Seine Berechnungen ergeben, dass bei 450 °C sämtlicher im Katalysator gebundene Sauerstoff an der Bildung von Acrolein beteiligt ist, was das Vorhandensein eines separaten Sauerstoff-Pools für die  $\text{CO}_2$ -Bildung ausschließt. Den gesteigerten Einbau von  $^{18}\text{O}$  erklärt er daher mit der Beteiligung von adsorbiertem Gasphasen-Sauerstoff. Eine Abschätzung unter Einbeziehung von weniger als einer Monolage adsorbiertem Sauerstoff ergibt, dass etwa 50 % des  $\text{CO}_2$  aus Gittersauerstoff und 50 % aus adsorbiertem Sauerstoff gebildet werden. Versuche zu sekundären Isotopenaustauschreaktionen wurden nicht durchgeführt, was bei der Bewertung der vorgestellten Ergebnisse zu berücksichtigen ist.

Eine Analyse des Isotopeneffekts bei der Oxidation von partiell deuteriertem Propen ( $\text{CD}_3\text{--CD=CH}_2$ ) zeigt bei Acrolein einen dem theoretisch berechneten Wert entsprechenden primären kinetischen Isotopeneffekt ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,8$ ). Dies lässt darauf schließen, dass die Abstraktion eines Methyl-Wasserstoffs zur Bildung eines allylischen Intermediats der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Für Kohlendioxid wird an Bismutmolybdaten ebenfalls der volle Wert für den Isotopeneffekt erreicht. Keulks' Schluss daraus ist, dass  $\text{CO}_2$  im Wesentlichen durch Folgeoxydation von Acrolein entsteht, da das Allylintermediat schnell zu Acrolein abreagiert. Dagegen zeigen die Messungen mit  $\text{Bi}_2\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$  einen deutlich verminderten Isotopeneffekt für  $\text{CO}_2$ , nicht aber für Acrolein. Dies spricht für das simultane Auftreten von Parallel- ( $\text{Propen} \rightarrow \text{CO}_2$ ) und Folgereaktion ( $\text{Propen} \rightarrow \text{Acrolein} \rightarrow \text{CO}_2$ ).

## 3 Experimentelles





## 3.1 Versuchsanlage

Die Isotopenaustauschexperimente wurden an einer Mikroreaktor-Apparatur mit massenspektrometrischer Analytik durchgeführt. Diese Anlage wurde bereits in früheren Arbeiten verwendet und ist dort ausführlich beschrieben.[5, 8, 10, 55–57]

Im Wesentlichen besteht die Anlage aus drei Teilen: Gasdosierung, Reaktor und Analytik. Die Gasdosierung erfolgt über eine flexible Anordnung mit Massendurchflussreglern; zweistufige Sättigersysteme ermöglichen die Anreicherung flüssiger Komponenten in einem Trägergasstrom. Als Reaktor kommt ein U-förmiges Quarzglasrohr mit 4 mm Innendurchmesser zum Einsatz, in dem der Katalysator zwischen Quarzwolle-Stopfen fixiert wird. Die Reaktortemperatur wird mit einem elektrisch beheizten Ofen geregelt. Am Reaktorausgang wird durch eine gequetschte Kapillare ein Teilstrom der Gase abgezweigt und gelangt in ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Analyse. Zwei Personalcomputer mit AD/DA-Wandlern steuern die Anlage und erfassen die vom Massenspektrometer gelieferten Daten. Die bestehende Anlage wurde im Rahmen dieser Arbeit verbessert und erweitert, auf die wichtigsten Änderungen wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

### 3.1.1 Wasserkühlung Reaktorofen

Für die Kühlung des Reaktorofens stand bisher nur eine Druckluft-Einspeisung zur Verfügung. Daraus resultierten relativ lange Abkühlzeiten von bis zu 90 min. Dies führte insbesondere bei zyklischen Versuchen (aufeinanderfolgende Heiz- und Abkühlphasen) zu sehr langen Gesamtzeiten und schlechter Reproduzierbarkeit. Abhilfe brachte eine neu-konstruierte, zusätzliche Wasserkühlung, bestehend aus zwei Doppelmantel-Halbschalen aus Edelstahl, die um den bestehenden Ofenkörper gelegt und mittels verschraubbarer Schellen befestigt werden. Die Primärkühlung erfolgt mit VE-Wasser, das von einer Kreiselpumpe aus einem Pufferbehälter durch den Kühlmantel gefördert wird. Der Pufferbehälter wird seinerseits über eine eingebaute Kühlschlange mit Brauchwasser gekühlt (Sekundärkühlung). Dieser zweistufige Aufbau ist notwendig, da der Ofen Temperaturen

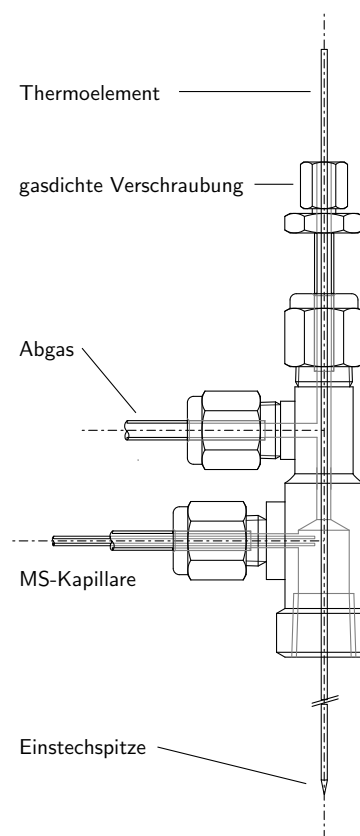
von bis zu 600 °C erreicht. Dazu wird der Primärkühlkreislauf über ein Magnetventil am höchsten Punkt belüftet und läuft leer. Durch die Verwendung von VE-Wasser wird die Ablagerung von Kesselstein verhindert. Die so verbesserte Aktivkühlung ermöglicht Kühlzeiten von unter 40 min (500 → 50 °C). Kreislumpumpe und Magnetventil wurden in die automatische Steuerung integriert.

### 3.1.2 Temperaturmessung in der Katalysatorschüttung

Eine präzise Bestimmung der Katalysatortemperatur ist für eine artefaktfreie Auswertung der Experimente essentiell. Bisher existierte lediglich eine Temperaturmessstelle in einer neben dem Reaktor angeordneten inerten Schüttung. Abweichungen von der tatsächlichen Katalysatortemperatur, die bei Reaktionen mit starker Wärmetönung auftreten, konnten so nicht erfasst werden. Durch eine geänderte Gasstromführung am Reaktorausgang ist es nun möglich, ein Thermoelement mit Einstechspitze von oben in die Katalysatorschüttung einzuführen (Abb. 3-1). Die Referenzschüttungs-Temperatur wird weiterhin erfasst und kann so Daten nach dem Prinzip einer Differentialthermoanalyse (DTA) liefern.

Der neukonstruierte Reaktorausgang besteht aus zwei verschweißten Swagelok®-T-Stücken. An der Stoßstelle wurden die Rohranschlüsse entfernt. Am unteren Ende ist über eine NPT-Verschraubung die Glas-Metall-Kupplung für die Reaktoraufnahme angebracht, über die seitlichen Abzweige wird der Analysen-Teilstrom

für das Massenspektrometer entnommen und das Restgas dem Abluftsystem zugeführt. Oben bildet ein kurzes Rohrstück den Übergang zu einer speziellen Verschraubung für die Aufnahme des Thermoelements. Die Abdichtung erfolgt hier über eine auswechselbare

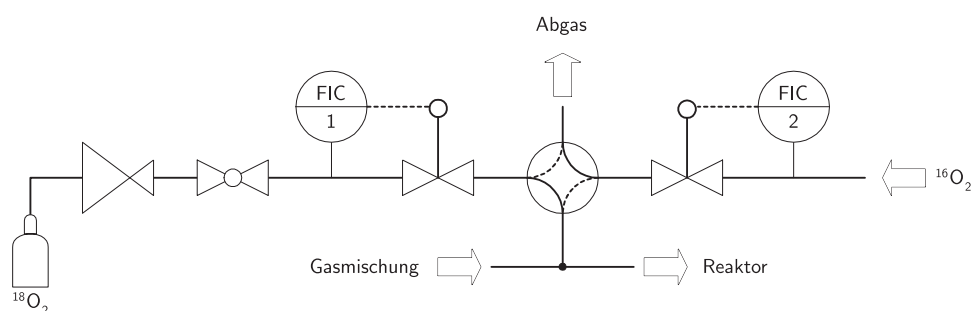


**Abb. 3-1:** Reaktorausgang mit Thermoelement-Durchführung.

Teflonscheibe. Für den Ein- und Ausbau des Reaktors wird diese Verschraubung geöffnet und das Thermoelement nach oben gezogen. Darüber hinaus kann das Thermoelement entfernt und die Öffnung mit einem Septum verschlossen werden. Auf diesem Weg ist die Entnahme von Gasproben z. B. zur GC-MS-Analyse möglich.

### 3.1.3 Sauerstoff-Dosierung für Isotopentausch

Grundprinzip der Isotopenaustauschexperimente (SSITKA) ist eine schnelle Umschaltung von  $^{16}\text{O}_2$  auf  $^{18}\text{O}_2$  oder umgekehrt, wobei in der Summe ein konstanter Sauerstoffstrom aufrechterhalten wird. Dies wird, wie das Fließschema in Abb. 3-2 zeigt, über einen Vierwegehahn und zwei separate Massendurchflussregler realisiert.



**Abb. 3-2:** Fließschema der Sauerstoff-Dosiereinrichtung.

Das Sauerstoffisotop wird in einer 480 mL-Stahlflasche geliefert und liegt in einer Reinheit von  $> 99\%$  vor. Der Flaschendruck wird von einem totvolumenarmen Druckminderer auf 2 bar herabgesetzt, die Dosierung erfolgt mit einem Massendurchflussregler, der kurz vor dem Vierwegehahn positioniert ist. Für die  $^{16}\text{O}_2$ -Dosierung wird der Regler aus der normalen Gasversorgung der Anlage verwendet und über eine zusätzliche Leitung am Umschaltorgan angeschlossen. Die Mischung des Sauerstoffs mit den übrigen Komponenten (Acrolein, Trägergas) erfolgt in einem T-Stück.

### 3.1.4 Steuerungssoftware

Das auf der veralteten Software DASYLab<sup>®</sup> basierende, von Böhling[8] und König[55] entwickelte Steuerungsprogramm wurde nach einem Hardwareschaden durch eine Neuentwicklung auf Basis von Visual Designer<sup>®</sup> ersetzt, eine Software, die auch für die Massenspektrometer-Datenerfassung Verwendung findet. Für dieses Vorhaben wurde zunächst ein Treiber entwickelt, der über die RS-232-Schnittstelle mit dem vorhandenen externen AD/DA-Wandler kommuniziert. Dieser Treiber wird in Form einer Dynamic Link Library (DLL) in Visual Designer<sup>®</sup> eingebunden. Durch eine asynchrone Betriebsweise konnte dabei die Benutzeroberfläche weitgehend von den Verzögerungen entkoppelt werden, die durch die geringe Geschwindigkeit der A/D-Wandlung unvermeidbar sind.

Das Aussehen der Benutzeroberfläche ist dem der Vorgänger-Software nachempfunden, um die Umstellung zu erleichtern. Bedienkomfort und Funktionsumfang wurden verbessert und kritische Fehlerquellen (z. B. Programmabbruch bei Eingabe einer zu großen Durchflussmenge) eliminiert. Es ist nun auf einfachem Wege über die Benutzeroberfläche möglich, die Massflow-Controller über Konversionsfaktoren auf unterschiedliche Gasarten einzustellen. Für die von der Gasart abhängigen Maximaldurchfluss-Werte erfolgt eine automatische Anpassung. Alle Parameter (Temperaturprogramm, Gasmischung, Magnetventil-Positionen, Kühlung) können in Parameterdateien im Textformat abgespeichert und wieder geladen werden. Die Verknüpfung dieser Dateien zu einer Programmsequenz erlaubt den vollautomatischen Betrieb der Anlage mit aufeinanderfolgenden Heiz-, Kühl- und Haltephasen sowie wechselnder Gaszusammensetzung. Zum Erstellen und Bearbeiten der Parameterdateien kann entweder ein graphisches Benutzerinterface, dessen Oberfläche der Steuerungssoftware entspricht, oder ein Texteditor verwendet werden.

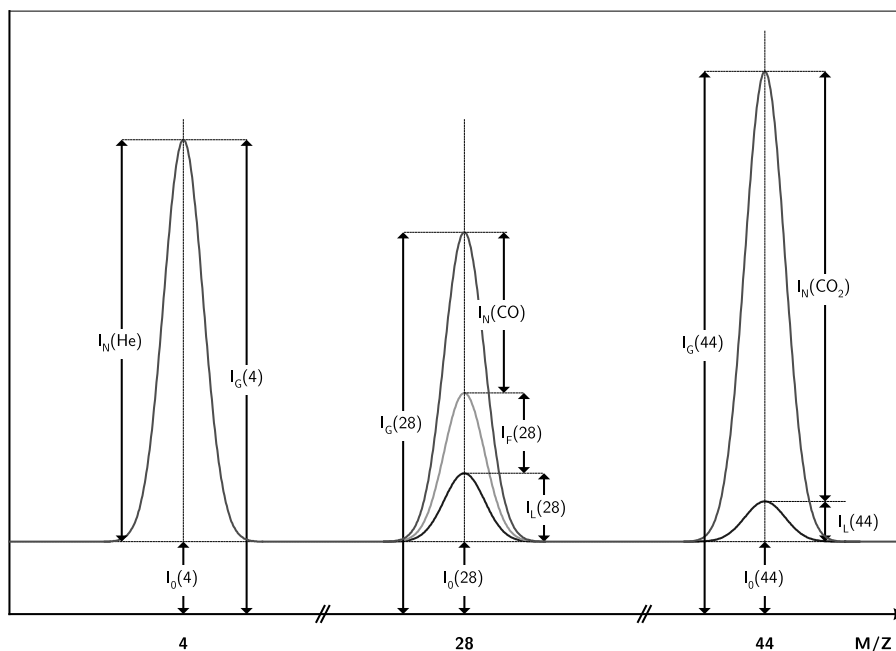
### 3.1.5 Datenerfassung Massenspektrometer

Für die Analyse der Gaszusammensetzung steht ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 511) zur Verfügung. Das Signal des SEV-Detektors wird durch ein analoges Spannungssignal (0 bis 10 V) an den Datenerfassungs-Rechner übermittelt. Die Ver-

wendung von DMA (Direct Memory Access) ermöglicht hier eine asynchrone Abtastung des Signals mit einer Frequenz von 33,3 kHz. Bei einer Scanrate von  $1 \text{ ms u}^{-1}$  kann jedes zweite Massenspektrum von der Auswertungssoftware ausgelesen und verarbeitet werden, begrenzender Faktor ist hier die Rechenzeit für Datenverarbeitung und Aufzeichnung. Über zwei weitere Analogeingänge werden parallel dazu die Temperatursignale von Katalysator- und Referenzschüttung eingelesen.

Auch die auf Visual Designer basierende Datenerfassungs-Software wurde von Grund auf überarbeitet. Die Zeitskala des Massenspektrometers muss für eine exakte Ermittlung der Peakpositionen mit der Zeitskala in der Datenerfassungssoftware synchronisiert werden. Dies ist nun auf einfache Weise über eine Geradengleichung möglich, deren Steigung (Scanrate /  $\text{ms u}^{-1}$ ) und Achsenabschnitt (Totzeit vor Start der Rampe) aus zwei Stützstellen errechnet werden. Die Darstellung des Massenspektrums wurde um eine Anzeige der erfassten Peakhöhe und Position erweitert. Bei einer eingestellten Peakbreite von 0 ist die Positionsanzeige auf die exakte Massenzahl fixiert, so kann die Synchronisation der Massenskala überprüft werden. Im Betrieb bzw. während der Kalibrierung ermöglicht diese Anzeige die visuelle Kontrolle der Peak Erfassung. Die Basislinie des Massenspektrums, die auf elektronischem Rauschen beruht, wurde bisher durch Subtraktion eines empirisch ermittelten Wertes eliminiert. Da dieser Beitrag jedoch auf einer Zeitskala von Tagen nicht konstant ist und darüber hinaus im Verlauf des Massenspektrums zu höheren  $M/Z$  ansteigt, wurde anstelle der manuellen Korrektur eine automatische Basislinienkorrektur implementiert. Der Anwender gibt dabei lediglich zwei Stützstellen ( $M/Z$ -Werte) vor, bei denen keine der beteiligten Komponenten eine Intensität erzeugt (z. B. 7 und 80). Daraus wird eine lineare Korrekturfunktion ermittelt und automatisch von den ermittelten Intensitäten subtrahiert.

Die Anzahl der Kanäle, die für die Volumenanteil-Erfassung zur Verfügung stehen, wurde um einen Kanal auf jetzt sieben Komponenten erweitert. Die Kalibrierungs-Matrix mit den zugehörigen Massenzahlen und Basislinien-Korrekturkonstanten kann nun in Form einer Textdatei abgespeichert und wieder geladen werden, was vor allem den Wechsel zwischen unterschiedlichen Gaszusammensetzungen bzw. Reaktionssystemen sowie die Dokumentation der Kalibrierung erleichtert.



**Abb. 3-3:** Massenspektrum bei der Bestimmung von CO neben CO<sub>2</sub> (schematisch).

### 3.1.5.1 Mehrkanal-Volumenanteil-Erfassung

Bei der quantitativen Erfassung von Gaskomponenten über Massenspektrometrie ist zu beachten, dass Molekül- oder Fragmentionen unterschiedlicher Herkunft die – im Rahmen der Fehlergrenzen – gleiche Massenzahl (bzw.  $M/Z$ ) besitzen können. Diese Problematik kann entweder durch Kopplung mit einer Trenneinheit, wie einem Gaschromatographen (GC-MS), oder durch Einsatz eines hochauflösenden und/oder fragmentierungsfrei ionisierenden Massenspektrometers umgangen oder vermindert werden. Die GC-MS-Kopplung ist aufgrund der bei transienten Experimenten geforderten hohen Zeitauflösung ungeeignet, ein entsprechend hochwertiges Massenspektrometer stand aus Kostengründen nicht zur Verfügung. Es ist jedoch auch mit dem hier eingesetzten Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation (EI) möglich, Komponenten einer Gas Mischung zuverlässig zu quantifizieren. Dabei werden die Intensitätsbeiträge einzelner Peaks mit Hilfe empirisch ermittelter Faktoren rechnerisch getrennt. Diese Vorgehensweise wird im Folgenden anhand eines Beispiels erläutert: Abb. 3-3 zeigt schematisch das Massenspektrum bei der Bestimmung von CO neben CO<sub>2</sub>. Links im Bild ist der Helium-Peak bei  $M/Z = 4$  gezeigt. Helium wird als interner Standard eingesetzt und dient als

Bezugssystem für die Umrechnung der absoluten Intensitäten in eine relative Skala. Auf diese Weise werden Intensitätsschwankungen eliminiert, die z. B. durch Änderung des Drucks im Rezipienten auftreten. Die Basislinie  $I_0$  ist auf physikalisch bedingtes Grundrauschen der Elektronik des Massenspektrometers zurückzuführen und daher als einziger Intensitätsbeitrag nicht vom Rezipientendruck abhängig. Zusätzlich treten bei einigen Massenzahlen Restintensitäten auf. Dies ist im Wesentlichen auf Leckagen im Vakuum zurückzuführen und betrifft daher i. d. R. Luftbestandteile. Diese Leckage-Beiträge sind in Abb. 3-3 als  $I_L$  dargestellt. Somit ist es nun möglich, die durch  $\text{CO}_2$  erzeugte Netto-Intensität zu errechnen:

$$I_N(\text{CO}_2) = I_G(44) - I_L(44) - I_0(44). \quad (3-1)$$

Daraus folgt für die relative Intensität:

$$I_N^{\text{rel}}(\text{CO}_2) = \frac{I_G(44) - I_L(44) - I_0(44)}{(I_G(4) - I_0(4)) \cdot k_d}. \quad (3-2)$$

Dabei ist  $k_d$  ein Verdünnungskorrekturfaktor, der die gegenüber dem als Trägergas verwendeten, vorgefertigten Gasgemisch verringerte Standard-Konzentration bei einer Mischung mit weiteren Gasen berücksichtigt. Im Falle des CO kommt zu den genannten Intensitätsbeiträgen die des CO-Fragments des  $\text{CO}_2$  hinzu ( $I_F(28)$ ). Dieser Beitrag ist proportional zur Intensität  $I_N(\text{CO}_2)$ :

$$I_F(28) = k_F^{28/44} \cdot I_N(\text{CO}_2), \quad (3-3)$$

was die Korrektur über einen konstanten Faktor ermöglicht. Für die Netto-Intensität des Kohlenmonoxids folgt

$$I_N(\text{CO}) = I_G(28) - I_L(28) - k_F^{28/44} \cdot I_N(\text{CO}_2) - I_0(28) \quad (3-4)$$

und

$$I_N^{\text{rel}}(\text{CO}) = \frac{I_G(28) - I_L(28) - k_F^{28/44} \cdot I_N(\text{CO}_2) - I_0(28)}{(I_G(4) - I_0(4)) \cdot k_d}. \quad (3-5)$$

Auf diese Weise können auch die Fragmente anderer Komponenten aus der CO-Intensität herausgerechnet werden. Die resultierende Netto-Intensität dient wiederum als Bezugsgröße für die Fragmentbereinigung bei kleineren  $M/Z$ .

In der Praxis erfolgt die Entflechtung der Intensitätsbeiträge auf Basis der absoluten Intensitäten. Die Netto-Intensität wird dann auf den Standard bezogen, mit einem empirisch ermittelten Kalibrierfaktor multipliziert und ergibt so den Volumenanteil einer Komponente. Wie die Fragmentierung wird auch die Leckage über einen konstanten Faktor korrigiert, der das Verhältnis  $k_L$  von  $I_L$  zur Intensität des internen Standards angibt und ebenfalls empirisch ermittelt wird. Dieser Faktor ist unabhängig vom Rezipientendruck und darf daher nicht auf den internen Standard bezogen werden. Für die Berechnung der Netto-Intensität wird er daher zunächst mit der Intensität des internen Standards multipliziert und bei der späteren Division wieder um diese Abhängigkeit bereinigt. Für das Beispiel CO erhält man für die absolute Intensität:

$$I_N(\text{CO}) = I_G(28) - I_0(28) - k_F^{28/44} \cdot I_N(\text{CO}_2) - k_F \dots - k_L(28) \cdot I_N(\text{He}) \cdot k_d, \quad (3-6)$$

daraus folgt bezogen auf den internen Standard:

$$I_N^{\text{rel}}(\text{CO}) = \frac{I_G(28) - I_0(28) - k_F^{28/44} \cdot I_N(\text{CO}_2) - k_F \dots - k_L(28)}{I_N(\text{He}) \cdot k_d}, \quad (3-7)$$

und durch Multiplikation mit dem Kalibrierfaktor der Volumenanteil:

$$\varphi_{\text{CO}} = K_{\text{CO}} \cdot I_N^{\text{rel}}(\text{CO}). \quad (3-8)$$

Die gemessenen Massenspektren können von der Datenerfassungs-Software direkt in die Volumenanteile von bis zu sieben Komponenten umgerechnet werden. Dazu wird jeweils die Intensität eines charakteristischen Peaks (meist  $M+$ ) von Fremdbeiträgen bereinigt, zur Intensität eines internen Standards (He) in Relation gesetzt und mit dem empirisch ermittelten Kalibrierfaktor multipliziert. Die über den Standard ermittelte relative Intensität ist, im Gegensatz zur absoluten Intensität, unabhängig vom Druck im Vaku-



um-Rezipienten des Massenspektrometers und damit proportional zu den Volumenanteilen im Gasstrom. Fremdbeiträge sind zum einen das (druckunabhängige) elektronische Grundrauschen, welches automatisch vom Massenspektrum subtrahiert wird, zum anderen druckabhängige Beiträge aus Leckagen im Vakuumsystem (vor allem  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ) und aus dem Fragmentierungsmuster von Komponenten mit höherer Molmasse. Die druckabhängigen Beiträge werden über eine Matrix aus empirisch ermittelten Konstanten, die elektronische Basis durch die in Kapitel 3.1.5 vorgestellte automatische Basislinienkorrektur korrigiert.

### 3.1.5.2 Erfassung vollständiger Spektren

Für die Isotopenaustausch-Experimente mit ihrer Vielzahl von isotopensubstituierten gasförmigen Komponenten reicht die Mehrkanal-Volumenanteil-Erfassung nicht aus. Hier ist es praktikabel, die Intensität aller  $M/Z$  im Bereich von 1 bis 128 aufzunehmen und erst nach Abschluss der Messung auszuwerten. Die hierfür modifizierte Datenerfassungs-Software verwendet das Peakerkennungs-Modul der Mehrkanal-Version. Aus technischen Gründen (Speicherbedarf, CPU-Belastung) wird das gesamte Spektrum hierfür in Abschnitte zu je 16 Peaks unterteilt, die in einer Programmschleife abgearbeitet werden. Die ermittelten Peakhöhen werden direkt in eine Datei geschrieben. Zur Kontrolle des Versuchsablaufs können, wie bei der Mehrkanal-Erfassung, sieben ausgewählte Komponenten in Volumenanteile umgerechnet und auf dem Bildschirm dargestellt werden. Es wird eine Zeitauflösung von etwa 3,5 Spektren pro Sekunde erreicht.

### 3.1.5.3 Volumenanteil-Berechnung aus vollständigen Spektren

Die Auswertung der Isotopenexperimente erfolgt mit einem Hilfsprogramm, das aus den für den gesamten Massenbereich aufgenommenen Intensitäten die für die Auswertung relevanten Daten extrahiert und über eine Kalibriermatrix in Volumenanteile umrechnet. Die Matrixdaten werden dabei aus einer Textdatei in dem von der Mehrkanal-Volumenanteil-Erfassung erzeugten Format eingelesen. Auch hier können demnach die Volumenanteile

von maximal 7 Komponenten gleichzeitig ermittelt werden, so dass mehrere Durchläufe erforderlich sind, um alle Spezies zu erfassen. Eine Erweiterung auf eine größere Anzahl von Kanälen ist prinzipiell möglich und auch einfach zu implementieren, die Kompatibilität der Kalibrierungs-Eingabedateien mit der Datenerfassungs-Software ist dann allerdings nicht mehr gegeben. Das in C++ entwickelte Programm „spec2frac.exe“ gewährleistet eine effiziente Verarbeitung großer Datenmengen (typisches Experiment: ca. 6000 Datensätze, Dateigröße ca. 10 MB). Die Kommandozeilensyntax sieht folgendermaßen aus:

```
C:\>spec2frac.exe
```

```
Usage: spec2frac -c <calfile> -i <infile> -o <outfile> [-b <base1> <base2>]  
          [-d <dilution factor>] [-n <number>] [-s <number>]  
          [-q] [-f] [-v]
```

```
-c    specifies a valid calibration .bfd-file  
-i    128-column input .bfd-file  
-o    output file  
-b    use <base1> and <base2> for base calculation, defaults to 7;95  
-d    use <dilution factor> instead of factor in input file.  
-n    process <number> records only.  
-s    skip <number> records from start.  
-f    force overwrite of output file.  
-v    be verbose.  
-q    quiet.
```

Je nach Anzahl der notwendigen Durchläufe bzw. Kalibriermatrizen erhält man so mehrere Ausgabedateien mit z. T. redundantem Inhalt, diese können z. B. mit dem Kommandozeilen-Programm „join“ (GNU Textutils) automatisiert zusammengefasst werden.

## 3.2 TP-Reaktionsstudie zur Katalysatorstabilität

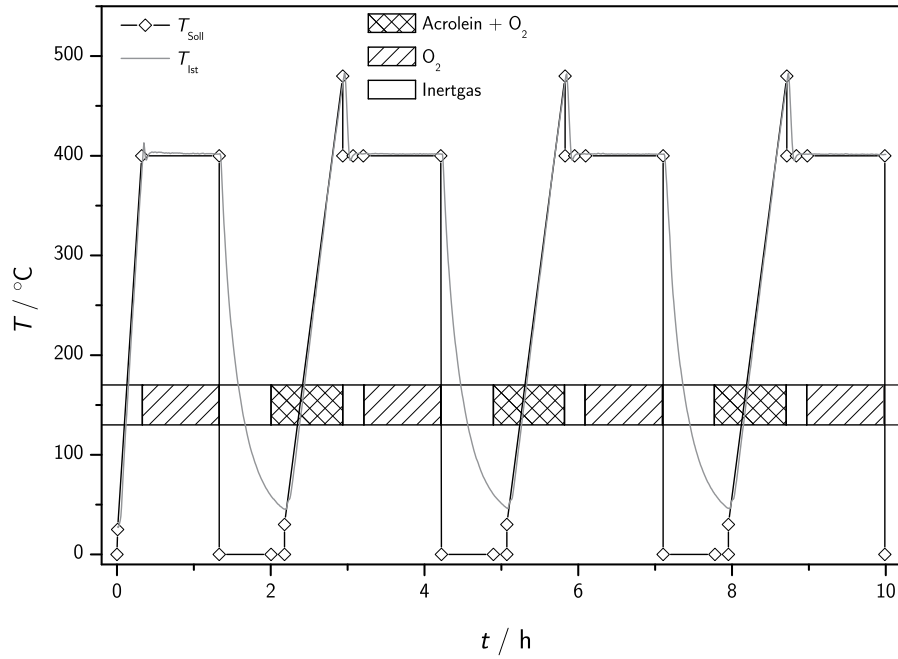
Die verwendeten Katalysatoren wurden nach der von Kunert entwickelten Methode[5] über Sprühtrocknung und Kalzinierung aus einer wässrigen Lösung der Ammoniumsalze der entsprechenden Metalle (Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat, Ammoniummetawolframat) präpariert. Für die Isotopenexperimente war es notwendig, aus den zur Verfügung stehenden Mischoxiden einen Katalysator auszuwählen, der zwei wesentliche Kriterien erfüllt: Hohe Aktivität und Selektivität zu Acrylsäure in einem möglichst breiten Temperaturintervall unterhalb des Bereichs, der von der homogenen Gasphasen-Oxidation überlagert wird, sowie strukturelle Stabilität und damit ein konstantes Aktivitäts-Selektivitäts-Verhalten über einen längeren Zeitraum im relevanten Temperaturbereich.

Zu diesem Zweck wurden, aufbauend auf den Experimenten von Kunert, temperaturprogrammierte Reaktionsexperimente an einer Reihe von Mischoxid-Katalysatoren von  $\text{MoO}_3$  bis  $\text{V}_2\text{O}_5$  sowie einer wolframditierten Probe durchgeführt. Diese Experimente wurden im Hinblick auf die Katalysatorstabilität in einer zyklischen Abfolge von drei Reaktions-Temperaturrampen in Anwesenheit von Acrolein und Sauerstoff gefahren, jeweils gefolgt von einer oxidativen Nachbehandlung mit Sauerstoff. Durch die Nachbehandlung werden Depositionen von der Katalysatoroberfläche abgebrannt und ein reproduzierbarer Ausgangszustand eingestellt. Das Temperaturprogramm ist in Abb. 3-4 dargestellt.

Zur Abgrenzung des Temperaturbereichs, in dem die homogene Gasphasenoxidation dominiert, wurde eine entsprechende Leerrohrmessung ohne Katalysator durchgeführt.

### 3.2.1 Bilanzierung der TP-Reaktionsmessungen

Die TP-Reaktionsmessungen werden über die Kenngrößen Umsatz, Selektivität und Ausbeute nach herkömmlicher Definition bilanziert. Diese basieren auf Stoffmengen bzw. Stoffmengenströmen, die aus den ermittelten Volumenanteilen der Schlüsselkomponenten des Reaktionsnetzwerks und dem Volumenstrom errechnet werden können. Dabei



**Abb. 3-4:** Temperaturprogramm und Feed-Zusammensetzung TP-Reaktion,  $\diamond$ : Wechsel in der Programmsequenz.

ist zu beachten, dass durch Stoffmengenänderungen bei der Reaktion der Volumenstrom am Reaktorausgang von dem bekannten Volumenstrom am Reaktoreingang abweichen kann. Diese Änderung kann wiederum aus den Volumenanteilen  $\varphi$  von Schlüsselkomponenten der Bruttoreaktionsgleichungen (hier Acrylsäure,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) quantifiziert und so als Korrekturfaktor in die Berechnung einbezogen werden[5]:

$$\dot{V} = \dot{V}_0 \cdot \frac{6 + 3 \cdot \varphi_{\text{ACS}}^0 - \varphi_{\text{CO}_2}^0 - 4\varphi_{\text{CO}}^0}{6 + 3 \cdot \varphi_{\text{ACS}} - \varphi_{\text{CO}_2} - 4\varphi_{\text{CO}}} = k_{\dot{V}} \cdot \dot{V}_0. \quad (3-9)$$

Dabei steht  $\varphi^0$  für den jeweiligen Volumenanteil im Feedstrom; i. d. R. gilt hier  $\varphi^0 = 0$ . Für die Berechnung von Selektivität zu Acrylsäure, Acrolein-Umsatz und Acrylsäure-Ausbeute aus den Volumenanteilen folgt damit:

$$S_{\text{ACS}} = \frac{\varphi_{\text{ACS}} \cdot k_{\dot{V}} - \varphi_{\text{ACS}}^0}{\varphi_{\text{ACR}}^0 - \varphi_{\text{ACR}} \cdot k_{\dot{V}}}, \quad (3-10)$$

$$U_{\text{ACR}} = 1 - \frac{\varphi_{\text{ACR}} \cdot k_{\dot{V}}}{\varphi_{\text{ACR}}^0} \quad \text{und} \quad (3-11)$$

$$A_{\text{ACS}} = U_{\text{ACR}} \cdot S_{\text{ACS}}. \quad (3-12)$$





### 3.3 Isotopenaustauschexperimente mit $^{18}\text{O}_2$

Bei den durchgeführten Isotopenaustausch-Experimenten wurde ein Verfahren eingesetzt, das in der Katalyseforschung unter dem Akronym SSITKA (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis) bekannt ist (siehe Kap. 2.3). Dabei wird unter stationären Bedingungen einer der Reaktanten gegen ein isotopenmarkiertes Äquivalent ausgetauscht und die Antwort des Reaktionssystems beobachtet. Hier erfolgt der Austausch von  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$  bzw. umgekehrt, unter Vernachlässigung des kinetischen Isotopeneffekts bleibt der Katalysator in einem stationären Zustand, während in den sauerstoffhaltigen Produkten  $^{16}\text{O}$  gegen  $^{18}\text{O}$  ausgetauscht werden kann.

Erste Messungen dieser Art am System Acrolein-Sauerstoff-Mo/V/W-Mischoxid wurden bereits von Fehlings [10, 58] durchgeführt. Zunächst war es notwendig, diese Beobachtungen durch Blindmessungen zu verifizieren. Weiterführende SSITKA-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen ( $300 < T < 360\text{ °C}$ ) sollen darüber hinaus detaillierte Informationen über die Kinetik des Sauerstoffaustauschs und dessen Aktivierung liefern.

#### 3.3.1 Blindmessungen

Die Blindmessungen stellen sicher, dass die beobachteten Produktspezies nicht auf Vorgänge in der Ionenquelle des Massenspektrometers oder auf Gasphasen-Austausch, z. B. zwischen  $\text{O}_2$ -Molekülen zurückzuführen sind. In einer ersten Gruppe von Experimenten wurde untersucht, ob und ggf. bei welchen Bedingungen ein Signal bei  $M/Z = 34$  ( $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) zu beobachten ist. Diese Information liefert eine Reihe von SSITKA-Experimenten ohne Acrolein, d. h. lediglich Sauerstoff und Inertgase, zum einen ohne Katalysator (Leerrohr) bei  $100\text{ °C}$  und  $450\text{ °C}$ , zum anderen mit Katalysator bei  $375\text{ °C}$ . In einem weiteren Experiment wurde der Sauerstoffaustausch in Anwesenheit von Acrolein bei  $37\text{ °C}$  durchgeführt, um die Bildung von  $^{18}\text{O}$ -Acrolein an der Ionenquelle auszuschließen.

### 3.3.2 Untersuchung der Gasphasenreaktion

Die Gasphasenexperimente wurden bei fünf Temperaturen im Bereich von 390 bis 450 °C (15 K-Schritte) durchgeführt. Dazu wurde die entsprechende Reaktortemperatur unter Inertgas angefahren und anschließend das vorbereitete Gasgemisch von 10 % (L L<sup>-1</sup>) Sauerstoff und 5 % (L L<sup>-1</sup>) Acrolein in Argon/Helium zugeschaltet. Nach einer Einlaufphase von 15 min wurde mit der Datenaufzeichnung begonnen, nach 5 min auf <sup>18</sup>O<sub>2</sub> umgeschaltet und nach weiteren 5 min nochmals für 5 min auf <sup>16</sup>O<sub>2</sub> gewechselt.

### 3.3.3 SSITKA am Katalysator

Der für diese Experimente verwendete Katalysator Mo<sub>7,5</sub>V<sub>2,5</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> wurde in der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Weise eingefahren. Auf Basis der dort erhaltenen Ergebnisse war es möglich, sich dabei auf die Vorbehandlung und einen Reaktions-Nachbehandlungs-Zyklus zu beschränken. Insgesamt wurden fünf Temperaturen (Reaktor-Ofentemperatur 315, 330, 345, 360, 375 °C) vermessen. Alle Messungen fanden dabei zeitlich aufeinanderfolgend an der selben Katalysatorprobe statt, die während der gesamten Versuchsdauer von dem Sauerstoff-Acrolein-Gemisch durchströmt wurde. Nach einer mehrstündigen Vorlaufphase bei 300 °C erfolgte die Abarbeitung dieser Temperaturen nach folgendem zeitlichen Muster:

- Setzen des Temperatur-Sollwertes
- Einschwingzeit ca. 30 min
- Start der Datenaufzeichnung, nach 10 min umschalten auf <sup>18</sup>O<sub>2</sub>.
- nach 10 min zurückschalten auf <sup>16</sup>O<sub>2</sub>.
- nach 10 min Ende der Aufzeichnung, Wechsel auf nächste Temperatur.

Im Anschluss an die 375 °C-Messung wurde die Katalysator-Stationarität mit einer weiteren Messung bei 375 °C überprüft.



### 3.3.4 Identifizierung von Reaktionsprodukten mit GC-MS

Die für die Auswertung der SSITKA-Messungen zugrunde gelegte Gaszusammensetzung wurde qualitativ über GC-MS-Analyse verifiziert. Durch die Isotopenmarkierung der Produktspezies ist keine signifikante Änderung der Retentionszeiten zu erwarten. Bei Einsatz von  $^{18}\text{O}_2$  im Eduktstrom sollten die Massenspektren der Produktpeaks daher eine Überlagerung der Spektren von markiertem und unmarkiertem Produkt zeigen. Es wurden im stationären Betrieb Gasproben (1 mL) mit einer gasdichten Spritze am Reaktorausgang entnommen und unmittelbar analysiert (Fisons GC 8060 mit MD 800).

Messparameter:

- Säule: Kapillarsäule FS-FFAP, Länge 50 m,  $d_i$  0,32 mm, Filmdicke 23  $\mu\text{m}$ .
- Trägergas: Helium.
- Temperaturprogramm: 60  $^\circ\text{C}$ , 3 min; Rampe 20  $\text{K min}^{-1}$ ; 250  $^\circ\text{C}$ , 5 min.



## 4 Ergebnisse und Diskussion



## 4.1 TP-Reaktionsexperimente

### 4.1.1 Katalysatorperformance Mo-V-Reihe

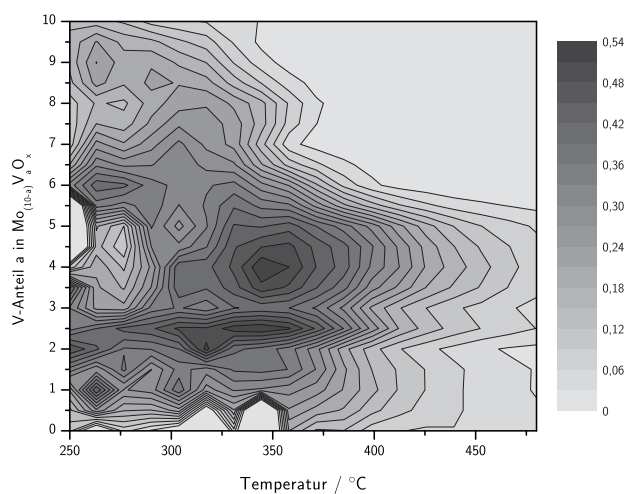
Die Kenngrößen Selektivität, Umsatz und Ausbeute wurden für alle untersuchten Katalysatoren berechnet und die Ergebnisse in Abb. 4-1, Abb. 4-2 und Abb. 4-3 in Form von Höhenlinien-Diagrammen (Isoflächen) dargestellt. Auf der Abszisse ist dabei die Temperatur, auf der Ordinate der Vanadiumanteil des Festkörpers aufgetragen. Der Vanadiumanteil wird dabei durch den stöchiometrischen Index  $a$  des Vanadiums in der Summenformel  $\text{Mo}_{(10-a)}\text{V}_a\text{O}_x$  des Mischoxids quantifiziert. Den Wert der jeweiligen Kenngröße gibt der Grauwert der Isoflächen wieder; dunkle Bereiche stehen für hohe, helle für niedrige Werte. Unterhalb von 250 °C ist der Acrolein-Umsatz so gering, dass eine Berechnung der Selektivität nicht möglich bzw. stark fehlerbehaftet ist, weshalb auf die Darstellung dieses Bereichs verzichtet wurde.

Die Messungen zeigen ein Selektivitätsmaximum im Bereich von 325 bis 375 °C für molybdänreiche Proben (Vanadium-Index 2,5 bis 4,5). Mit zunehmendem Vanadiumgehalt dominiert bereits bei tiefen Temperaturen die Totaloxidation, erkennbar an dem hellen Bereich oben rechts in Abb. 4-1, was auch mit einem hohen Acrolein-Umsatz einhergeht. Bei sehr geringem Vanadiumanteil ist die Aktivität generell niedrig; reines  $\text{MoO}_3$  ist im untersuchten Temperaturbereich nahezu inaktiv. Auffällig ist die hohe Aktivität bereits bei Temperaturen unterhalb 300 °C, die der Katalysator mit einem Mo/V-Verhältnis von 3:1 (Summenformel  $\text{Mo}_{7,5}\text{V}_{2,5}\text{O}_x$ ) zeigt. In Kombination mit der ebenfalls hohen Selektivität ergibt sich daraus ein globales Ausbeutemaximum bei Temperaturen um 360 °C.

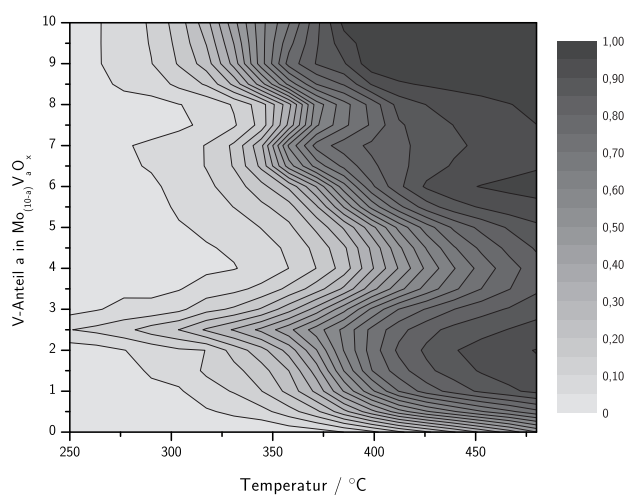
### 4.1.2 Wolfram-Dotierung und thermische Stabilität

Bereits ein geringer Wolframanteil hat erheblichen Einfluss auf Struktur und katalytische Performance, der unter anderem mit einer strukturellen Stabilisierung einhergeht. Höhere Wolframanteile wirken sich wiederum ungünstig auf das Aktivitäts-Selektivitäts-Verhal-

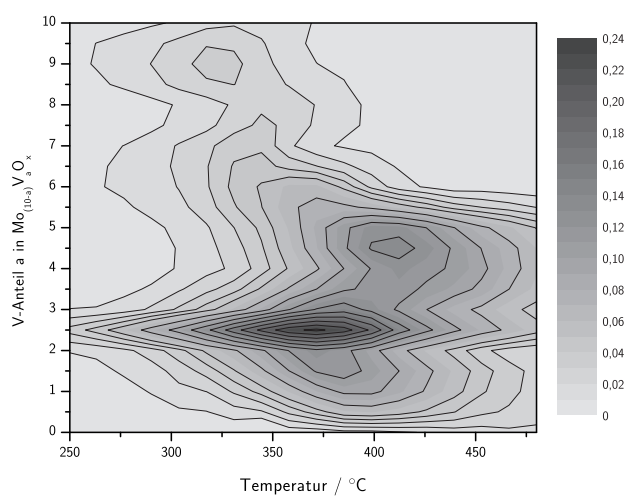
**Abb. 4-1:** TP-Reaktion Mo/V-Mischoxide, Selektivität zu Acrylsäure.



**Abb. 4-2:** TP-Reaktion Mo/V-Mischoxide, Umsatz Acrolein.



**Abb. 4-3:** TP-Reaktion Mo/V-Mischoxide, Ausbeute Acrylsäure.



ten aus, da sich das Ausbeutemaximum zu höheren Temperaturen verschiebt.[5] Aus diesen Gründen wurde eine Probe mit einem Wolfram-Gehalt von 4,75 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) bezogen auf die gesamte Metallstoffmenge ausgewählt. Der stabilisierende Effekt des Wolframs zeigt sich bei einer Gegenüberstellung der Kenngrößen in Abhängigkeit von der Zyklenfolge. Wie Abb. 4-4a zeigt, fällt die maximale Selektivität der wolframfreien Probe ( $\text{Mo}_{7,5}\text{V}_{2,5}\text{O}_x$ ) beim zweiten Zyklus etwas geringer aus, das Maximum ist zu höherer Temperatur verschoben. Der dritte Zyklus zeigt keine weitere signifikante Änderung. Ein gegenläufiger Trend ist bei der wolframhaltigen Probe ( $\text{Mo}_{7,5}\text{V}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ) zu beobachten (Abb. 4-4b), hier verbessert sich das Selektivitätsverhalten im zweiten Zyklus deutlich, während der dritte Zyklus wiederum nur geringfügig abweicht.

Die Betrachtung des Umsatzverhaltens (Abb. 4-5) zeigt bei beiden Proben einen Aktivitätsverlust, wobei die wolframhaltige Probe nach dem zweiten Zyklus stabil bleibt, während bei der wolframfreien Probe ein weiterer Rückgang zu verzeichnen ist. Die wolframfreie Probe weist allerdings einen höheren Umsatz bei tiefen Temperaturen auf (25 % gegenüber 19 % bei 300 °C in Zyklus 1) und ist auch nach drei Zyklen noch aktiver als die wolframhaltige.

Das Ausbeuteverhalten (Abb. 4-6) und damit die Gesamtperformance zeigt folgendes Bild: Generell ist eine Verschiebung der Ausbeutemaxima zu höheren Temperaturen zu beobachten, was ohne Wolfram mit einer Verringerung, mit Wolfram mit einer Steigerung der Ausbeute verbunden ist. Auch hier zeigt sich, dass der Wolframzusatz zu einer Stabilisierung des katalytischen Verhaltens nach Zyklus 2 führt.

Das hier beschriebene Verhalten ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Umwandlungsprozesse metastabiler Phasenanteile zurückzuführen. Diese können sowohl rein thermisch induziert als auch eine Folge des kontinuierlichen Sauerstoffein- und -ausbaus an der Oberfläche sein. Ohne Wolfram wandeln sich die aktiven und selektiven Phasenanteile in stabilere, inaktive Modifikationen um, das katalytische Verhalten nähert sich dem des reinen Molybdäntrioxids an. Die Anwesenheit von Wolfram stabilisiert die selektiven Phasen auf hohem Niveau, in einem kurzen Einfahrprozess werden hoch aktive, aber vergleichsweise unselektive Zentren abgebaut.

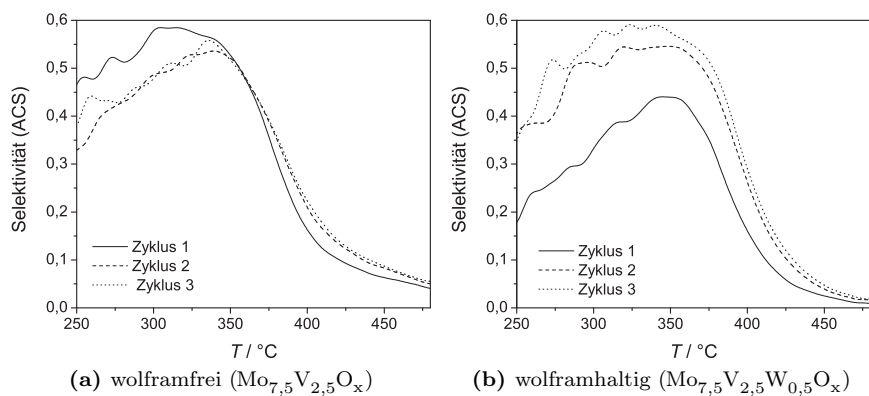


Abb. 4-4: Selektivität und Zyklenstabilität.

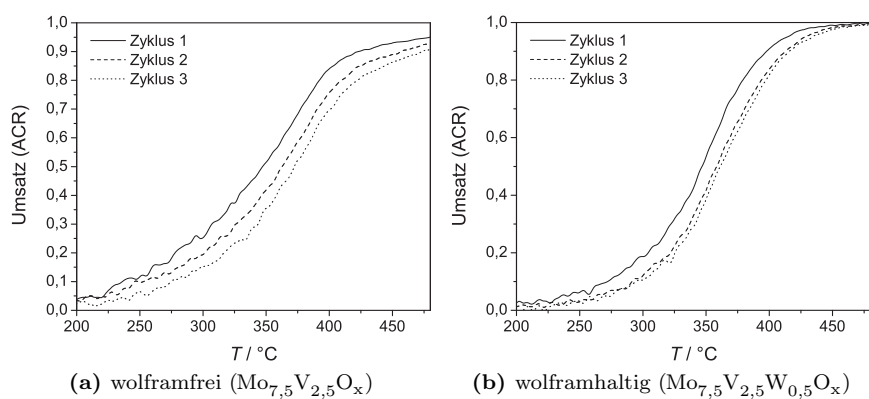


Abb. 4-5: Umsatz und Zyklenstabilität.

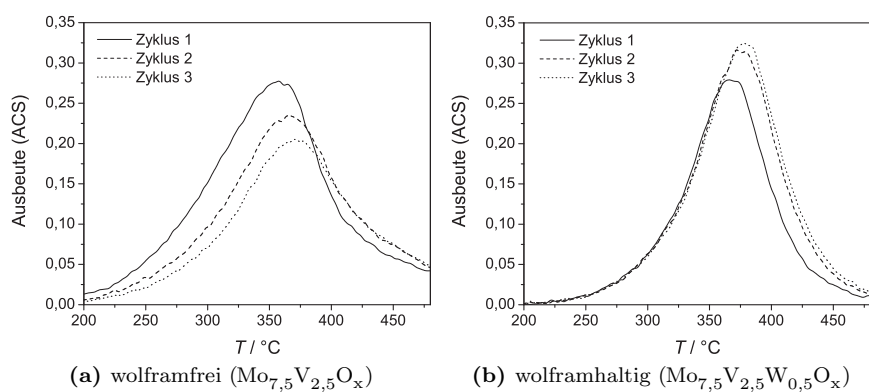


Abb. 4-6: Ausbeute und Zyklenstabilität.



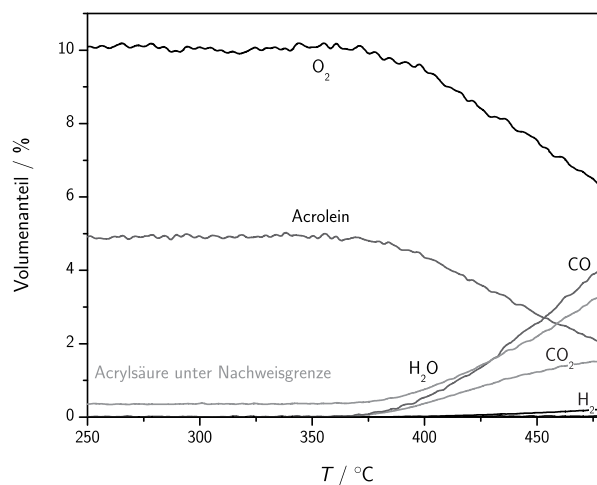


Abb. 4-7: TP-Reaktionsmessung Leerrohr.

### 4.1.3 Leerrohr-Messung

Die Blindmessung mit leerem Reaktorrohr, d. h. ohne Katalysator, wird anhand der Rohdaten diskutiert, da eine Betrachtung von Selektivität und Ausbeute hier wenig sinnvoll ist. Abb. 4-7 zeigt die Auftragung der Volumenanteile der Gasphasen-Komponenten gegen die Reaktortemperatur. Es wird deutlich, dass schon ab ca. 370 °C ein Acroleinumsatz durch Gasphasenoxidation stattfindet, der bei 395 °C bereits einen Wert von 10 % erreicht. Acrylsäure wird durch diese Reaktion nicht gebildet, das Signal bleibt unterhalb der Nachweisgrenze.

Die Konsequenz aus diesem Ergebnis ist, dass die heterogen katalysierte Acroleinoxidation bis etwa 375 °C ohne signifikante Überlagerung durch die Gasphasenoxidation untersucht werden kann. Diese Temperatur wurde daher als Obergrenze für die nachfolgenden Isotopenexperimente am Katalysator festgelegt.



## 4.2 Isotopenaustausch

### 4.2.1 Isotopenmuster im Massenspektrometer

Die im Verlauf der Isotopenexperimente erhaltenen Rohdaten können in Form von Massenspektren dargestellt werden, um einen Überblick über die vorliegenden Spezies und das Fragmentierungsmuster zu erhalten. Abb. 4-8 zeigt dies für ein Leerrohr-Experiment mit  $^{16}\text{O}_2$  bzw.  $^{18}\text{O}_2$  und Acrolein in der Gasphase, Abb. 4-9 analog für die Reaktion am Katalysator. Deutlich wird dabei die zunehmende Komplexität: Bei der Gasphasenreaktion treten neben den Edukten Acrolein und Sauerstoff lediglich  $\text{CO}_2$ , CO und  $\text{H}_2\text{O}$  auf, die Isotopenverteilung unter  $^{18}\text{O}_2$ -Einfluss ist noch überschaubar, wobei allerdings in dieser Darstellung keine Unterscheidung zwischen  $M^+$ -Intensität und dem darunterliegenden Fragmentierungsmuster anderer Komponenten möglich ist. Am Mischoxid-Katalysator ist dagegen zum einen ein Massensignal bei 56 u zu beobachten, das auf  $^{18}\text{O}$ -substituiertes Acrolein zurückzuführen ist, zum anderen wird Acrylsäure gebildet, bei der wie bei  $\text{CO}_2$  drei substituierte Spezies unterschieden werden können.

### 4.2.2 GC-MS-Analyse

Die GC-MS-Analyse von Gasproben, die während der Oxidation von Acrolein am Katalysator ( $T = 360\text{ °C}$ ) aus dem Produktstrom entnommen wurden, zeigt abgesehen von Acrolein und Acrylsäure keine weiteren organischen Komponenten mit signifikanter Intensität (Abb. 4-10). Acetaldehyd konnte in geringen Mengen nachgewiesen werden und ist auf eine Verunreinigung des eingesetzten Acroleins zurückzuführen, unter Reaktionsbedingungen findet sich entsprechend auch das zugehörige Oxidationsprodukt Essigsäure. Weitere Reaktionsprodukte wie  $\text{CO}_2$  konnten nicht aufgetrennt werden. Die Analyse der Massenspektren des Inertgas-Peaks (Retentionszeit 2,27 min) zeigt neben Argon die Massensignale der Kohlenoxid-Spezies bei  $M/Z = 44$  und 28.

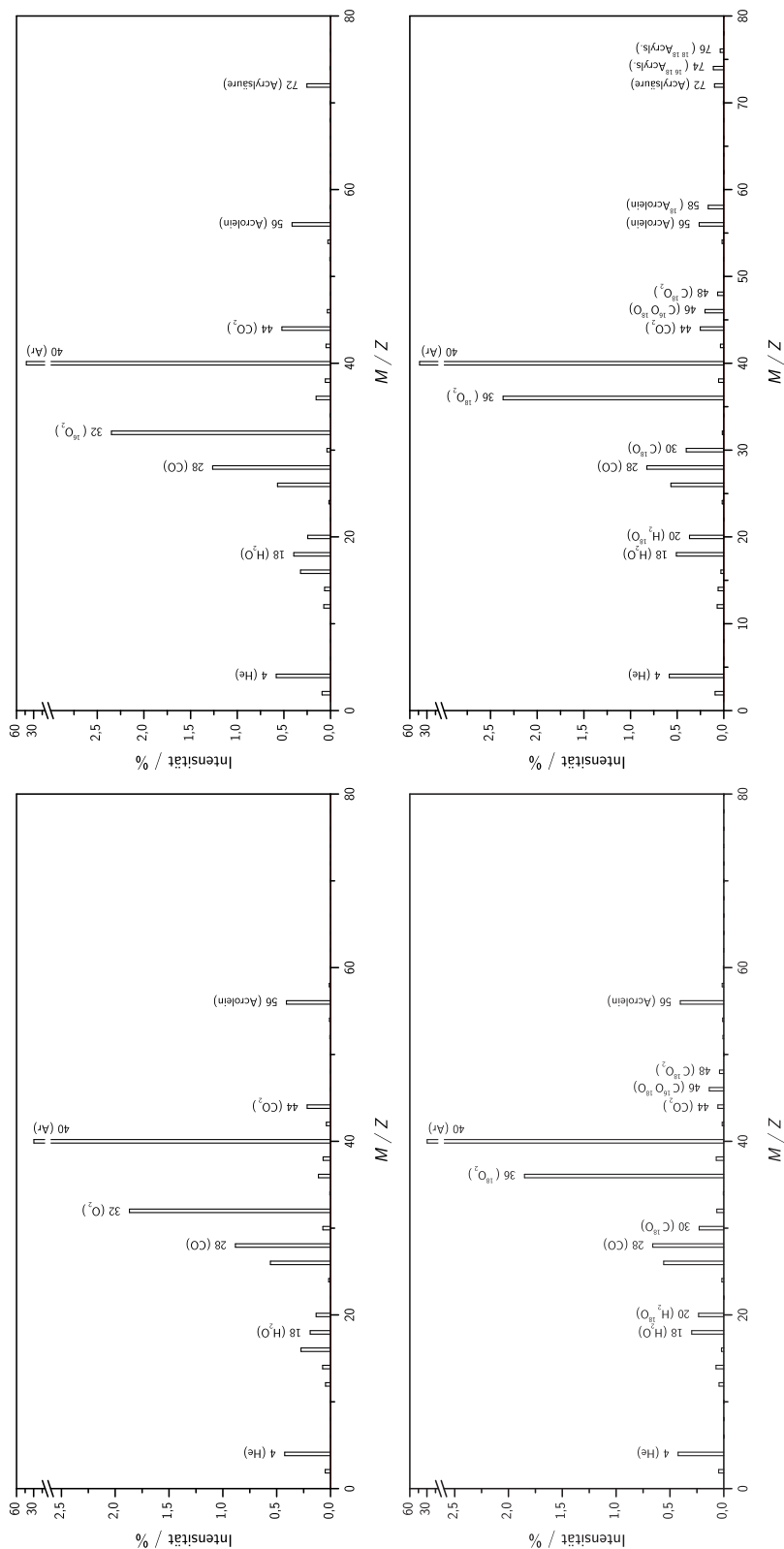


Abb. 4-8: Massenspektren zur Leerrohrmessung.

Abb. 4-9: Massenspektren zur Messung mit Katalysator.

wichtige  $M^+$ -Peaks, ungerade  $M/Z$  sind nicht dargestellt. Gasphasensauerstoff oben:  $^{16}\text{O}_2$ , unten:  $^{18}\text{O}_2$ .

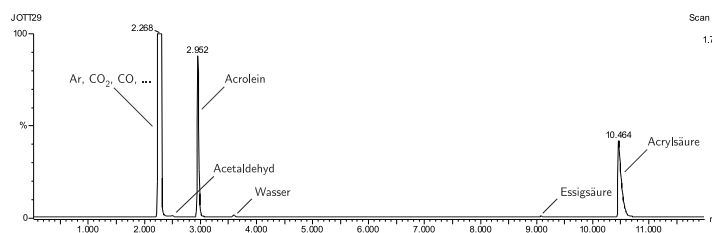


Abb. 4-10: GC-MS-Chromatogramm,  $T = 360^\circ\text{C}$ , Katalysator.

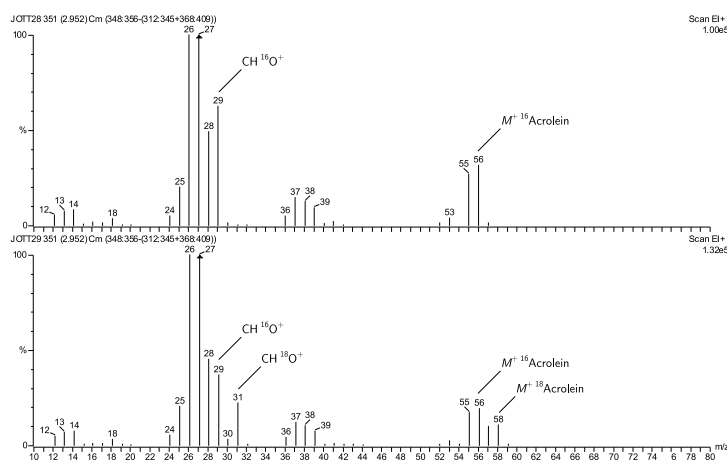


Abb. 4-11: Massenspektren Acroleinpeak ( $t_R = 2,95$  min), unten: Isotopenaufspaltung.

Der Vergleich der Massenspektren des Acroleinpeaks unter  $^{16}\text{O}_2$  bzw.  $^{18}\text{O}_2$  (Abb. 4-11) bestätigt, dass es sich bei dem Massensignal mit  $M/Z = 58$  um  $^{18}\text{O}$ -substituiertes Acrolein und nicht etwa um eine andere,  $^{18}\text{O}$ -tragende Komponente handelt. Deutlich erkennbar ist das um 2 u verschobene, duplizierte Spektrum im Bereich des  $M^+$ -Peaks, ebenso beim CHO-Fragment ( $M/Z = 56$  bzw. 29).

Analoges ist auch in den Spektren des Acrylsäurepeaks zu beobachten (Abb. 4-12), man erkennt die  $M^+$ -Peaks der unsubstituierten, einfach- und doppelt substituierten Säure (72, 74, 76) und die Aufspaltung bei den sauerstofftragenden Fragmenten 55 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $-\text{OH}$ ) und 45 ( $^+\text{COOH}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_3$ ).

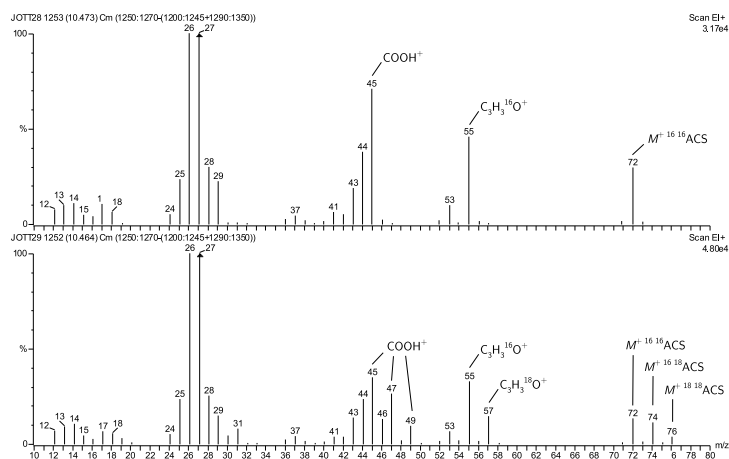
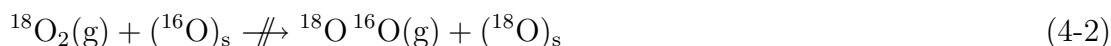


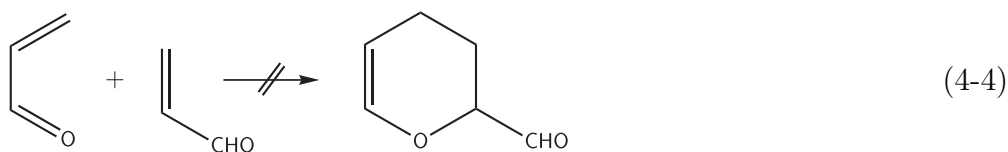
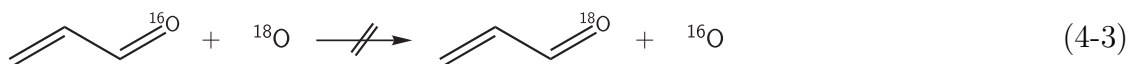
Abb. 4-12: Massenspektren Acrylsäurepeak ( $t_R = 10,46$  min), unten: Isotopenaufspaltung.

### 4.2.3 Blindmessungen

Keines der in Kapitel 3.3.1 vorgestellten Blindexperimente ergab einen Befund, es ist also davon auszugehen, dass die Isotopenexperimente in dieser Hinsicht artefaktfrei sind. Die Bildung von  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  wurde weder an der Ionenquelle des Massenspektrometers, noch durch Gasphasenreaktion (Gl. 4-1) oder Austausch am Katalysator (Gl. 4-2) beobachtet.



Auch die Bildung von substituiertem Acrolein (oder eines entsprechenden  $M/Z$ -Peaks) innerhalb der Analytik (Gl. 4-3) konnte ausgeschlossen werden. Auch wurden keine sonstigen Massensignale, die z. B. auf eine Dimerisierung (Gl. 4-4) hinweisen könnten, beobachtet.



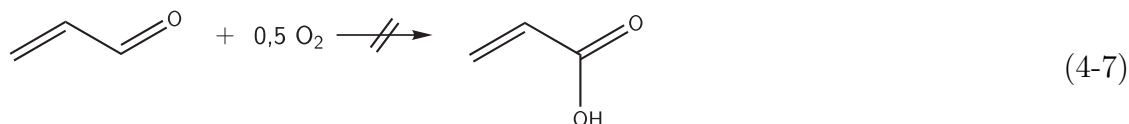
#### 4.2.4 Gasphasen-Reaktion ohne Katalysator

Die Gasphasen-Messungen mit Acrolein und Sauerstoff ohne Katalysator zeigen bei der höchsten mit Katalysator vermessenen Temperatur von 375 °C keinen Umsatz. Das Isotopenexperiment liefert demnach unter diesen Bedingungen keine Erkenntnisse und wurde nicht durchgeführt.

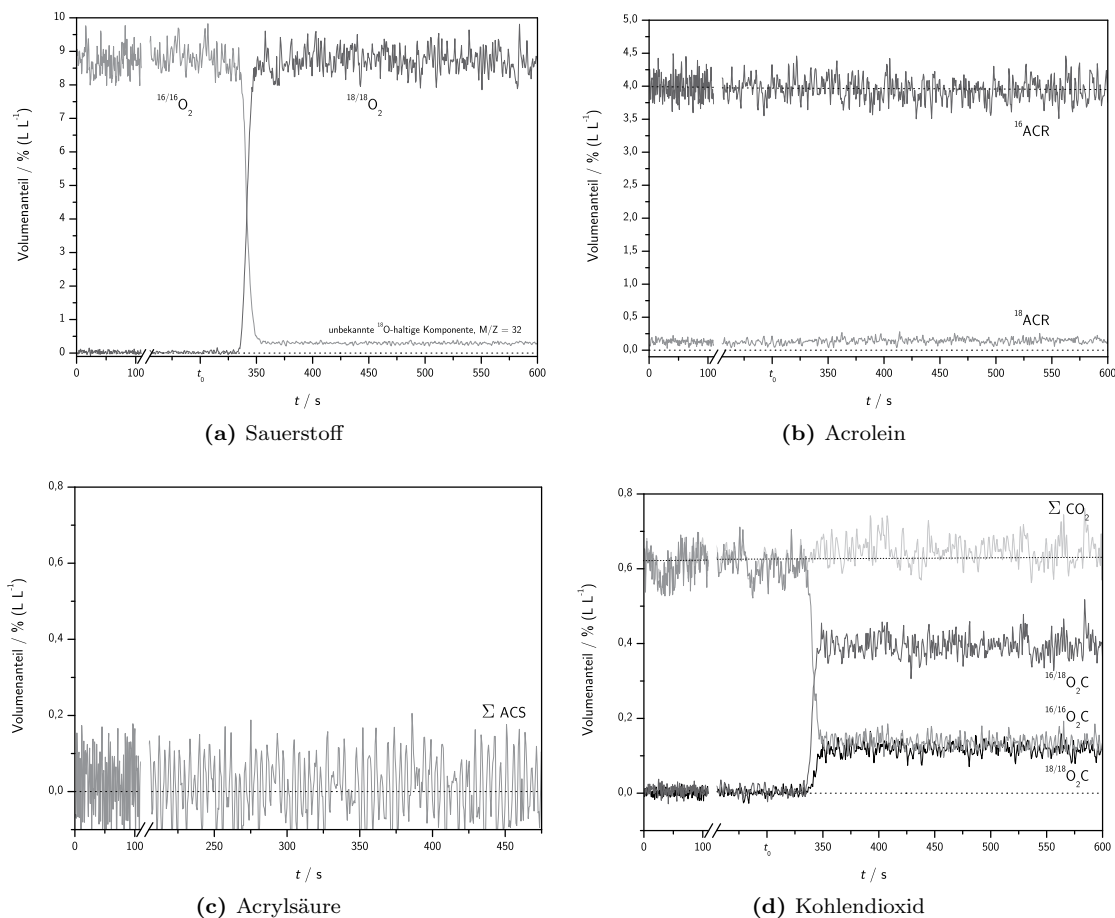
Bei 390 °C ist ein geringer Acrolein-Umsatz von ca. 3,7 % zu beobachten, bei weiterer Temperatursteigerung wird bei 435 °C ein Wert von 20 % erreicht. Als Produkte werden Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser gebildet.



Abb. 4-13 zeigt die Volumenanteile der quantifizierbaren Komponenten in Auftragung gegen die Zeit. Die mit aufgeführte Summenkurve über die substituierten Spezies (hier für CO<sub>2</sub>) weist darauf hin, dass das System in einem stationären Zustand verbleibt. Ebenfalls auszuschließen ist auf Basis dieser Daten, dass der Sauerstoffaustausch mit einem signifikanten kinetischen Isotopeneffekt einhergeht. Acrylsäure wurde, wie bei allen hier durchgeführten Gasphasenmessungen, nicht beobachtet (Abb. 4-13c).



Der Verlauf der CO<sub>2</sub>-Signale nach dem Umschalten auf <sup>18</sup>O<sub>2</sub> zeigt ein überraschendes Bild; entgegen der statistischen Erwartung wird hier die gemischtsubstituierte Spezies bei weitem bevorzugt gebildet (Abb. 4-13d). Die isotoopenreinen doppelt- bzw. unsubstituierten Produkte werden in etwa gleichen Volumenanteilen gefunden (0,12 % (L L<sup>-1</sup>)), etwa 30 % des C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O-Wertes. Dies deutet darauf hin, dass die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen komplexer sind, als es durch das einfache Reaktionsnetzwerk beschrieben wird. Eine mögliche Erklärung für die Bevorzugung des gemischtsubstituierten Produktes wäre, dass das Kohlenstoffgerüst des Acroleins im Wesentlichen durch Gaspha-



**Abb. 4-13:** SSITKA im Leerrohr,  $T = 708$  K.

sensauerstoff zu Kohlenmonoxid abgebaut wird (Volumenanteil  $1,26 \text{ } (\text{L L}^{-1})$  vor dem Umschalten), während  $\text{CO}_2$  auf die Carbonylgruppe zurückzuführen ist. Nicht zu erklären ist zu diesem Zeitpunkt die Bildung der unsubstituierten Form. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass in der MS-Ionenquelle ein weiterer Sauerstoffaustausch stattfindet oder dass hier ein nicht über die Kalibriermatrix erfasstes Fragment einer Gaskomponente als  $\text{CO}_2$  interpretiert wird.

Wie aus Abb. 4-13a ersichtlich ist, tritt in diesem Temperaturbereich bei Anwesenheit von  $^{18}\text{O}_2$  ein Massensignal bei  $M/Z = 32$  auf, das nicht durch die Kalibriermatrix erfasst und daher fälschlicherweise als  $^{16}\text{O}_2$  quantifiziert wird. Die Analyse der Rohdaten zeigt, dass vor dem Umschalten bei  $M/Z = 30$  ein Peak mit nahezu identischer Intensität vorliegt, der unter  $^{18}\text{O}_2$  durch  $\text{C}^{18}\text{O}$  überlagert wird. Die Vermutung liegt nahe, dass



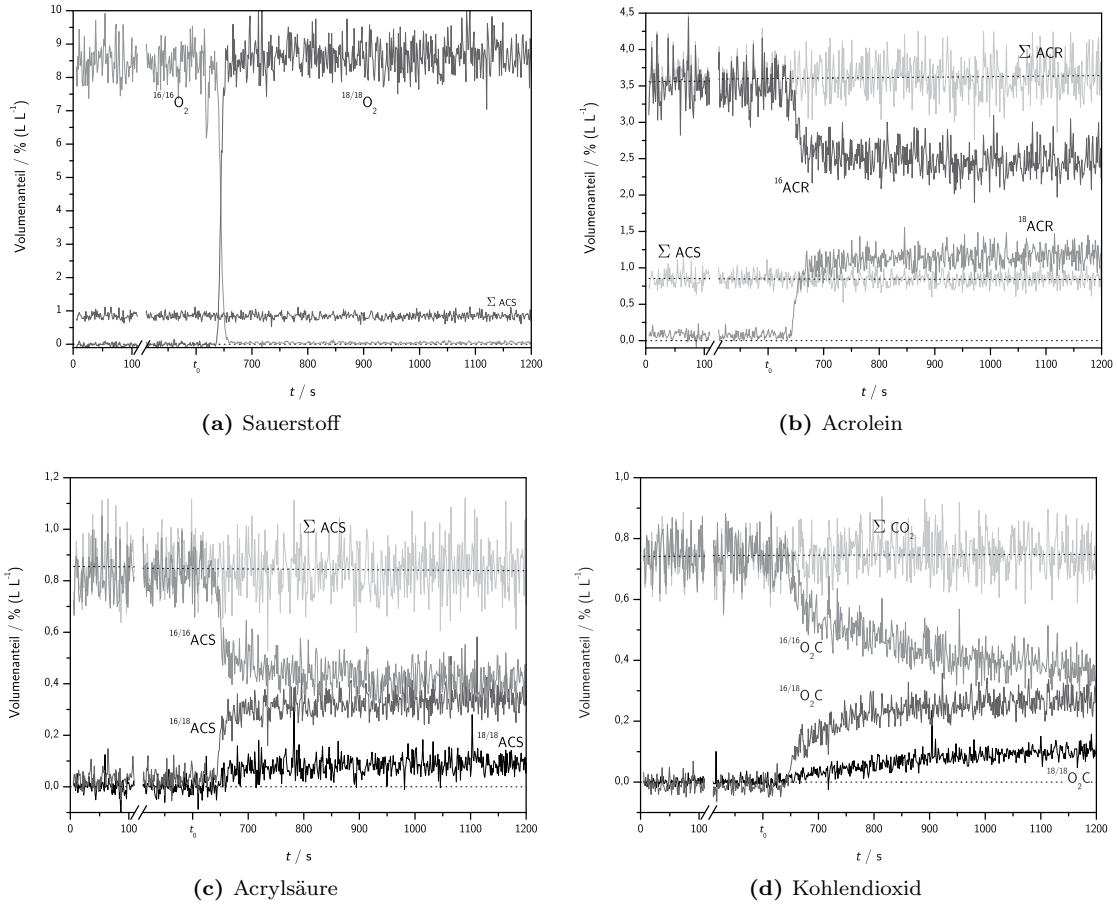
es sich bei dieser Komponente um Formaldehyd handelt, dessen Sauerstoff durch  $^{18}\text{O}$  substituiert wird. Dieser Frage wurde jedoch nicht weiter nachgegangen, da bei milderer Bedingungen in Anwesenheit des Katalysators – wo der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt – keine signifikante Intensität gefunden wurde.

Kohlenmonoxid und Wasser konnten, wie auch bei allen folgenden Experimenten, aufgrund des komplizierten Fragmentierungsmusters der isotopensubstituierten Komponenten im Massenspektrometer in Anwesenheit von  $^{18}\text{O}_2$  nicht quantifiziert werden. Eines der Probleme dabei ist, dass gemischtsubstituierte Produkte ( $\text{CO}_2$ , Acrylsäure) sowohl ein  $\text{C}^{18}\text{O}$ - als auch ein  $\text{C}^{16}\text{O}$ -Fragment erzeugen können. Auch statistische Ansätze führten hier zu keinem Ergebnis, ein konstantes Summensignal über die CO-Spezies konnte nicht erhalten werden. Daher wurden lediglich die stationären Volumenanteile unter  $^{16}\text{O}_2$  ermittelt.

#### 4.2.5 SSITKA am Katalysator

Wesentlicher Unterschied gegenüber dem Produktspektrum der Gasphasenoxidation ist das Auftreten der drei Acrylsäure-Spezies (Abb. 4-14c). Bei dem hier dargestellten Temperaturniveau von 356 °C (630 K) werden unsubstituierte und einfach substituierte Säure in etwa gleichen Volumenanteilen gebildet, dazu geringe Mengen der doppelt substituierten Form. Der Acroleinumsatz (Abb. 4-14b) liegt bei 29 %; nach Isotopenaustausch wird  $^{18}\text{Acrolein}$  mit 48 % Selektivität gebildet. Der Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Kurven in Abb. 4-14d weicht deutlich von dem in der Gasphase beobachteten Verhalten ab. Innerhalb des hier erheblich längeren Beobachtungszeitraums wird kein stationärer Zustand erreicht. Anders als in der Gasphase werden in Analogie zur Acrylsäure unsubstituiertes und einfach substituiertes  $\text{CO}_2$  in etwa gleichen Anteilen gefunden,  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  in geringeren Mengen.

Als wichtiges Ergebnis ist hervorzuheben, dass die Einstellung der Isotopenverhältnisse im Totaloxidationsprodukt  $\text{CO}_2$  erheblich langsamer erfolgt als bei Acrylsäure. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass ein auf der Oberfläche adsorbiertes Intermediat im Reaktionsweg der  $\text{CO}_2$ -Bildung eine vergleichsweise hohe Verweilzeit aufweist. Dadurch



**Abb. 4-14:** SSITKA an  $\text{Mo}_{7,5}\text{V}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ,  $T = 630 \text{ K}$ .

liegt quasi ein „Pool“ von bereits an eine  $\text{CO}_2$ -Vorstufe gebundenem  $^{16}\text{O}$  auf der Oberfläche vor, was zu dem beobachteten verzögerten Austausch führt. Ebenfalls vorstellbar ist, dass eine größere Anzahl von aktiven Sauerstoffzentren an der Totaloxidation beteiligt ist als an der Bildung von Acrylsäure, auch diese Modellvorstellung beinhaltet ein katalysatorgebundenes Sauerstoff-Reservoir.

Dagegen erscheint auf Basis dieser Ergebnisse eine direkte Beteiligung von gasförmigem oder oberflächenadsorbiertem Sauerstoff wenig wahrscheinlich, da dies zum gegenteiligen Effekt, einer schnelleren Einstellung des  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verhältnisses im Kohlendioxid, führen würde. Auch in der Isotopenverteilung wäre in diesem Fall ein größerer  $^{18}\text{O}$ -Anteil zu erwarten.

## 5 Modellierung



## 5.1 Grundlagen

### 5.1.1 Reaktormodell

Bei dem für die Isotopenexperimente verwendeten Reaktortyp handelt es sich um einen Rohrreaktor (Integralreaktor). Im instationären Fall sind für die Abbildung dieses Typs partielle Differentialgleichungen durch die Orts- und Zeitabhängigkeit der Konzentrationen erforderlich, was den Simulationsaufwand im Vergleich zu gewöhnlichen Differentialgleichungen enorm in die Höhe treibt. Da die Zielsetzung der Modellierung zunächst auf die Entwicklung eines tragfähigen Modells für die chemische Kinetik ausgerichtet ist, wurde als vereinfachende Annahme ein kontinuierlich betriebener Rührkessel als Reaktormodell zugrunde gelegt und die Verfeinerung dieses Aspektes zurückgestellt. Die Annahme dieses Reaktortyps ist als Näherung zulässig, wenn auch i. d. R. auf geringe Umsätze ( $U < 10\%$ ) beschränkt.[59]

Die allgemeine Stoffbilanz für eine beliebige Komponente  $i$  in einem Reaktionsnetzwerk mit  $j$  Reaktionen lautet für das Konti-Rührkesselmodell:

$$\underbrace{\frac{dn_i}{dt}}_{\text{Akkumulations-}} = \overbrace{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i}^{\text{Konvektions-}} + \underbrace{\sum_j \nu_{ij} r_j}_{\text{Reaktions-Term}}. \quad (5-1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_j$  sind in diesem Fall nach den IUPAC-Richtlinien – Änderung der Stoffmenge bezogen auf den stöchiometrischen Koeffizienten pro Zeiteinheit – definiert. Um die Berechnungen nicht auf extensive Variablen stützen zu müssen, wird üblicherweise ein relativer Bezug zu der Größe des Reaktionssystems hergestellt, was in der heterogenen Katalyse i. d. R. die Masse, die Oberfläche oder das Volumen des Katalysators bzw. der Katalysatorschüttung ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass selbst bei gleicher Aktivkomponente die Reaktionsgeschwindigkeiten von vielen Eigenschaften des Katalysators beeinflusst werden können. Dies gilt auch für die Bewertung der Geschwindigkeitskonstanten, die durch den Bezug auf ein spezifisches System einen individuellen Charakter besitzen und nicht direkt auf andere Bedingungen übertragbar sind.

Verwendet man für die Reaktanten in der fluiden Phase die Stoffmengenkonzentration  $c$  als Maß für die Konzentration, so ist es sinnvoll, eine volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit  $r_V$  bzw.  $r_{V,j}$  einzuführen. Diese kann man in Analogie zu homogenen Systemen als den Quotienten aus der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit und dem Reaktionsvolumen definieren. Bei heterogenen Systemen ist das tatsächliche Reaktionsvolumen proportional zum Leerraumvolumen  $V_L$  (Zwischenkornvolumen) der Schüttung, so dass dieses als Bezugsgröße gewählt werden kann.[57] Man erhält es aus dem Katalysatorvolumen  $V_K$  und der Porosität  $\varepsilon_s$  einer Schüttung mit dem Volumen  $V_S$  nach Gl. 5-2:

$$V_L = \varepsilon_s \cdot V_S = \frac{\varepsilon_s}{1 - \varepsilon_s} V_K. \quad (5-2)$$

Dabei ist  $\varepsilon_s$  der Anteil des Leerraumvolumens am Gesamtvolumen der Schüttung:

$$\varepsilon_s = \frac{V_L}{V_S}. \quad (5-3)$$

Die Verwendung des Leerraumvolumens als Bezugsgröße ermöglicht es, direkt mit den bekannten Anfangskonzentrationen zu rechnen. Division von Gl. 5-1 durch  $V_L$  führt zu

$$\frac{1}{V_L} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V_L} (\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i) + \sum_j \nu_{ij} r_{V,j} \quad (5-4)$$

mit

$$r_{V,j} = \frac{r_j}{V_L} = \frac{1 - \varepsilon_s}{\varepsilon_s} \cdot \frac{r_j}{V_K}, \quad (5-5)$$

daraus folgt nach Einführung der Stoffmengenkonzentration  $c$

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{V_L} (\dot{V}_0 \cdot c_{i,0} - \dot{V} \cdot c_i) + \sum_j \nu_{ij} r_{V,j} \quad (5-6)$$

mit

$$c_i = \frac{n_i}{V_L} \quad \text{bzw.} \quad c_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{V}} \quad (5-7)$$

für Katalysatorspezies bzw. Gasphasen-Komponenten. Bei letzteren ist wie schon bei der Auswertung der TP-Reaktionsmessungen (Kapitel 3.2.1) zu beachten, dass der Volumenstrom durch Stoffmengenänderungen bei der Reaktion nicht konstant ist. Die bei den Isotopenexperimenten maximal erreichten Umsätze liegen bei 44 %, aus den unter diesen Bedingungen gemessenen Volumenanteilen der Reaktionsprodukte ergibt sich nach Gl. 3-9 (S. 38) allerdings eine Volumenvergrößerung von lediglich 0,75 %. Deshalb kann in guter Näherung Volumenbeständigkeit angenommen werden. Mit

$$\dot{V} \approx \dot{V}_0 \quad (5-8)$$

vereinfacht sich Gl. 5-6 zu

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\dot{V}_0}{V_L} (c_{i,0} - c_i) + \sum_j \nu_{ij} r_{V,j}. \quad (5-9)$$

Der Quotient aus dem Volumenstrom und dem Leerraumvolumen ist die so genannte Raumzeit ( $t_R$ ) und ist definiert als Kehrwert der Verweilzeit  $\tau$  der fluiden Komponenten. Aus Gl. 5-9 folgt so

$$\frac{dc_i}{dt} = t_R \cdot (c_{i,0} - c_i) + \sum_j \nu_{ij} r_{V,j} \quad (5-10)$$

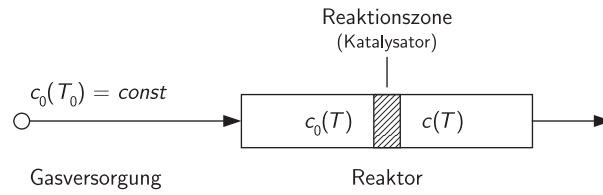
mit

$$\tau = \frac{V_L}{\dot{V}_0} \quad \text{und} \quad t_R = \frac{1}{\tau}. \quad (5-11)$$

Für am Katalysator auftretende Spezies (z. B. aktive Zentren oder Adsorbate) bzw. den Katalysator selbst ist, im Gegensatz zu den gasförmigen Reaktanten, die Verweilzeit als unbegrenzt ( $\tau \rightarrow \infty$ ) anzusetzen. Damit ist für diese Spezies der Konvektionsterm in der Stoffbilanzgleichung gleich null. Die zugehörigen Konzentrationen ergeben sich nach Gl. 5-7 aus ihrer Stoffmenge bezogen auf das Leerraumvolumen der Katalysatorschüttung.

### 5.1.2 Temperaturabhängigkeit

Da die Versuche isobar durchgeführt wurden, sind die Gasvolumina und damit die Konzentrationen und Verweilzeiten temperaturabhängig, was bei der Modellierung berücksichtigt werden muss. Dies kann, wie im Folgenden gezeigt wird, durch Anwendung des idealen Gasgesetzes geschehen.



**Abb. 5-1:** Temperaturabhängigkeit der Konzentration.

Das Schema in Abb. 5-1 zeigt die für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit relevanten Größen. Dabei gilt für die Konzentration:

$$c_0(T) = c_0(T_0) \cdot \frac{T_0}{T} \quad (\text{ideales Gas, isobar}), \quad (5-12)$$

für die Verweilzeit entsprechend:

$$\tau(T) = \tau(T_0) \cdot \frac{T_0}{T} \quad (\text{ideales Gas, isobar}). \quad (5-13)$$

Setzt man dies in den konvektiven Term unter Berücksichtigung der Raumzeit-Definition in Gl. 5-10 ein, so ergibt sich als Stoffbilanz für eine Komponente  $i$  die temperaturabhängige Beziehung:

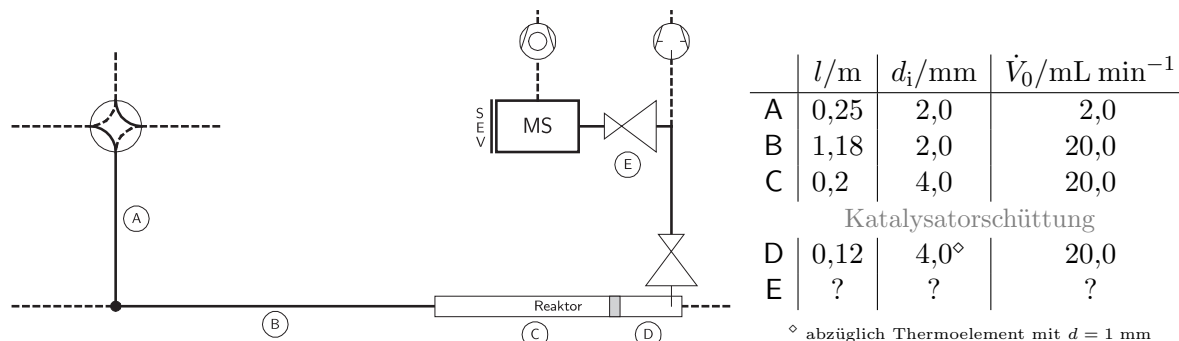
$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dt} &= t_{R,i}(T_0) \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \left( c_{i,0}(T_0) \cdot \frac{T_0}{T} - c_i(T) \right) + \sum_j \nu_{ij} r_{V,j} \\ &= t_{R,i}(T_0) \cdot \left( c_{i,0}(T_0) - c_i \cdot \frac{T}{T_0} \right) + \sum_j \nu_{ij} r_{V,j}. \end{aligned} \quad (5-14)$$

Die Festkörperspezies sind selbstverständlich nicht von dieser Temperaturabhängigkeit betroffen, da wegen  $t_R = 0$  der Konvektionsterm entfällt.



### 5.1.3 Verweilzeit des Gesamtsystems

Zur Erfassung des gesamten SSITKA-Experiments muss neben dem Verweilzeitverhalten des angenommenen Reaktormodells auch das der Peripherie betrachtet werden. Wie in Abb. 5-2 gezeigt, kann diese als eine Folge von Volumenelementen betrachtet werden, deren Verweilzeitbeitrag sich aus ihrem Volumen und dem Volumenstrom ergibt. Der Teilstrang der Gasversorgung, durch den Sauerstoff zudosiert wird (A), hat aufgrund des geringen Volumenstroms von  $2 \text{ mL min}^{-1}$  dabei besonders großen Einfluss. Aus den in Abb. 5-2 angegebenen Werten erhält man eine Gesamtverweilzeit von ca. 42 s für den Bereich zwischen Sauerstoff-Umschaltung und Katalysatorschüttung. An diese schließt sich ein Element mit einer Verweilzeit von ca. 4 s an, das von den Reaktionsprodukten durchlaufen wird (D). Letztes Element ist die MS-Analytik (E), über deren Verweilzeitverhalten bis zum SEV-Detektor als Endpunkt keine präzisen Angaben gemacht werden können. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese Verweilzeit durch das Vakuum und die damit verbundenen hohen Gasgeschwindigkeiten als gering eingestuft werden kann.



**Abb. 5-2:** Volumenelemente mit Verweilzeit-Beitrag.

Die mathematische Beschreibung von gekoppelten Verweilzeit-Elementen ist nicht trivial, da das Ausgangssignal eines Elements als Eingangssignal des folgenden Elements angesetzt werden muss. Dessen Ausgangssignal ist die Integralkombination aus der Eingangsfunktion mit der Verweilzeit-Verteilungsfunktion des Elements, geht also aus der Faltung dieser Funktionen hervor, ein Vorgang, der sich für alle folgenden Elemente wie-

derholt. Da die Faltung jedoch kommutativ ist, können alle Elemente, in denen keine Reaktion stattfindet (Leitungssystem und Analytik) zusammengefasst und als Eingangssignal für den Rührkessel-Reaktor angesetzt werden.[60] Der zusammengefasste Bereich wird als Volumenelement mit einer Verweilzeit  $\tau_v$  betrachtet, dessen Verweilzeitverhalten mit einem Dispersionsmodell beschrieben werden kann.[59] Ausgehend vom idealen Strömungsrohr mit Pfropfenströmung und idealer radialer Vermischung wird in diesem Modell ein dispersiver Term in axialer Richtung eingeführt, die Antwortfunktion eines solchen nichtidealen Rohres auf eine Sprungfunktion am Eingang lässt sich aus der allgemeinen Stoffbilanz ermitteln:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_x \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (5-15)$$

Durch Einführung der dimensionslosen Variablen  $t/\tau$  und  $x/L$  sowie der Bodensteinzahl  $Bo$  mit:

$$Bo = \frac{u_x \cdot L}{D_{ax}}, \quad (5-16)$$

erhält man die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial (t/\tau)} = \frac{\partial c}{\partial (x/L)} + \frac{1}{Bo} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial (x/L)^2}. \quad (5-17)$$

Die analytische Lösung von Gl. 5-17 für ein unendlich langes Rohr ( $L \rightarrow \infty$ ) stellt insbesondere für kleine  $D_{ax}$  eine gute Näherung dar, sie lautet[61]:

$$\frac{c(t/\tau)}{c_0} = \frac{1}{2} \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{Bo}}{2} \cdot \frac{1 - (t/\tau)}{\sqrt{t/\tau}} \right) \right] \quad (5-18)$$

mit der „error function“:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (5-19)$$

Diese Lösung wird mit der Randbedingung  $t \geq 0$  erhalten. Für das SSITKA-Experiment soll jedoch auch der Zeitraum vor einem Umschaltzeitpunkt  $t_0$  beschrieben werden, was die Einführung einer neuen Verweilzeitsummenfunktion  $\text{vwzSf}$  mit Fallunterscheidung erfordert:

$$\text{vwzSf}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq t_0 \\ \frac{1}{2} \cdot \text{erfc} \left( \frac{\sqrt{Bo}}{2} \cdot \frac{1 - ((t - t_0)/\tau_v)}{\sqrt{(t - t_0)/\tau_v}} \right) & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad (5-20)$$

mit  $\text{erfc}$  als komplementäre Fehlerfunktion:

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x). \quad (5-21)$$

Gegenüber der eigentlichen Randbedingung  $t \geq 0$  wird  $t = t_0$  dabei gesondert behandelt, da Gl. 5-18 für diesen Fall zwar analytisch über eine Grenzwertbetrachtung, nicht aber numerisch lösbar ist.

Diese Funktion kann nun als Eingangsfunktion in den Konvektionsterm des Rührkesselmodells in Gl. 5-14 eingesetzt werden und beschreibt darin den Verlauf der Anfangskonzentration  $c_0$  für eine Komponente  $i^\uparrow$ , die zum Zeitpunkt  $t_0$  zugeschaltet wird:

$$\frac{dc_{i^\uparrow}}{dt} = t_{R,i}(T_0) \cdot \left( c_{i^\uparrow,0}(T_0) \cdot \text{vwzSf}(t) - c_{i^\uparrow} \cdot \frac{T}{T_0} \right) + \sum_j \nu_{i^\uparrow j} r_{V,j} \quad (5-22)$$

Analog gilt für eine Komponente  $i^\downarrow$ , die aus dem Gasstrom verdrängt wird

$$\frac{dc_{i^\downarrow}}{dt} = t_{R,i}(T_0) \cdot \left( c_{i^\downarrow,0}(T_0) \cdot [1 - \text{vwzSf}(t)] - c_{i^\downarrow} \cdot \frac{T}{T_0} \right) + \sum_j \nu_{i^\downarrow j} r_{V,j}, \quad (5-23)$$

womit es nun möglich ist, das Austauschexperiment  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$  zu modellieren.

### 5.1.4 Matrixschreibweise für Geschwindigkeitsgesetze

Aus Gl. 5-14 (bzw. Gl. 5-22 und 5-23 für Komponenten, die zugeschaltet oder entfernt werden) folgt ein Differentialgleichungssystem mit  $i$  Gleichungen, deren Anzahl der dem Modell zugrunde gelegten reagierenden Spezies entspricht. Zur besseren Übersichtlichkeit wird im Folgenden eine Schreibweise verwendet, in der die stöchiometrischen Koeffizienten in einer Matrix  $\mathbf{M}_\nu$  mit der Dimension  $i \times j$  dargestellt werden. Entsprechend werden Konzentrationen, Anfangskonzentrationen und volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit als  $i$ - bzw.  $j$ -dimensionale Vektoren  $\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{c}_0$  und  $\mathbf{r}_V$  dargestellt:

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_i \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c}_0 = \begin{pmatrix} c_{0,1} \\ \vdots \\ c_{0,i} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}_V = \begin{pmatrix} r_{V,1} \\ \vdots \\ r_{V,j} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}_\nu = \begin{pmatrix} \nu_{1,1} & \dots & \nu_{1,j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{i,1} & \dots & \nu_{i,j} \end{pmatrix} \quad (5-24)$$

Die in Gl. 5-10 eingeführte Raumzeit wird als die Diagonale einer  $i \times i$ -Diagonalmatrix  $\mathbf{R}$  definiert:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} t_{R,1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & t_{R,2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & t_{R,i} \end{pmatrix}, \quad \text{kurz} \quad \mathbf{R} = \text{diag} [t_{R,1} \dots t_{R,i}] \quad (5-25)$$

Durch Multiplikation dieser Matrix mit dem Konzentrationsvektor erhält man wiederum einen Vektor. Analog ist die Vorgehensweise für die Zeitabhängigkeit der Anfangskonzentration in Gl. 5-22 und Gl. 5-23, die über eine weitere Diagonalmatrix  $\mathbf{B}$  erfasst wird. Die Elemente dieser Matrix werden mit 1,  $\text{vwzSf}(t)$  oder  $(1 - \text{vwzSf}(t))$  belegt:

$$\mathbf{B} = \text{diag} [f_1(t) \dots f_i(t)], \quad f(t) \in \{1, \text{vwzSf}(t), 1 - \text{vwzSf}(t)\} \quad (5-26)$$

Damit vereinfachen sich schließlich Gl. 5-22 und Gl. 5-23 zu der Endgleichung

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{R}(T_0) \cdot \left( \mathbf{B} \cdot \mathbf{c}_0(T_0) - \mathbf{c} \cdot \frac{T}{T_0} \right) + \mathbf{M}_\nu \cdot \mathbf{r}_V. \quad (5-27)$$

### 5.1.5 Potenzansatz für Reaktionsgeschwindigkeiten

Die weitestgehende Beschreibung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist möglich, wenn der Reaktionsmechanismus, der sich aus Elementarschritten zusammensetzt, bekannt ist. Bei komplexen Reaktionen, insbesondere in der heterogenen Katalyse, ist es jedoch in den meisten Fällen nicht möglich, ein derart detailliertes Bild des Reaktionsablaufs zu erhalten. Darüber hinaus ist es für eine quantitative Anpassung des Modells an experimentelle Daten erforderlich, dass auch alle Spezies bzw. Zwischenstufen, die Teil des Reaktionsmechanismus sind, messtechnisch erfasst wurden. Fehlende Daten können hier nur in begrenztem Maß durch geeignete Annahmen ersetzt werden.

Aus diesem Grund werden formalkinetische Geschwindigkeitsansätze für die Beschreibung einer Reaktion herangezogen, dabei werden mehrere nicht im Detail bekannte Elementarschritte zu einer Bruttoreaktion zusammengefasst. In dieser Arbeit wurden Potenzansätze in der Form

$$r_{V,j} = k_j(T) \cdot \prod_i c_i^{n_i} \quad (5-28)$$

verwendet. Dabei ist  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, deren Temperaturabhängigkeit durch den Arrheniusansatz beschrieben wird:

$$k_j(T) = k_{0,j} \cdot e^{-\frac{E_{A,j}}{RT}}. \quad (5-29)$$

Die Reaktionsteilordnungen  $n_i$  müssen nicht ganzzahlig sein, insbesondere bei Gasphasenreaktionen werden häufig gebrochene Reaktionsordnungen beobachtet. Eine Interpretation dieser Werte ist nicht immer möglich.



## 5.2 Technische Umsetzung

Zur Anpassung eines makrokinetischen Modells an aus transienten Experimenten erhaltene experimentelle Daten ist ein Programm erforderlich, das zwei Funktionen bietet: Lösen eines gekoppelten (ggf. partiellen) Differentialgleichungssystems und Anpassung der Lösungen an die Messdaten durch Variation von Parametern. In der numerischen Mathematik bezeichnet man diese Algorithmen als ODE-Solver (ODE: *Ordinary Differential Equations*) und Parameter-Schätzer. Da eine derartige Software nicht zur Verfügung stand, musste ein Ersatz geschaffen werden. Dieses Problem wurde durch die Kopplung zweier Programme gelöst, die jeweils eine der benötigten Funktionen zur Verfügung stellen. Dabei handelt es sich zum einen um die Datenanalyse-Software Origin<sup>®</sup>, Version 7.0522, die ein skriptingfähiges Modul für Least-Square-Fits nach der Levenberg-Marquart oder Simplex-Methode enthält, zum anderen um Mathematica<sup>®</sup>, Version 5.0, das über einen leistungsfähigen ODE-Solver verfügt. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Implementierung dieses Vorhabens auf Programmiererebene. Dieser Teil ist für das Verständnis dieser Arbeit nicht erforderlich und kann übersprungen werden, die Vorstellung der Modellierungsergebnisse folgt in Kapitel 5.3 auf Seite 77.

Die Kopplung wurde über die MathLink-Schnittstelle des Mathematica-Kernels implementiert, die auch von dem Mathematica-Frontend genutzt wird. Für die Einbindung in Origin wurde die Funktionalität dieser Schnittstelle in stark vereinfachter Form in einer DLL gekapselt (Microsoft Visual C++<sup>®</sup> 5.0), die im Wesentlichen nur eine Funktion zur Verfügung stellt (exportiert):

```
__declspec(dllexport) void mathEvaluate( const char* mathPath,
                                         const char* expr, char* resultBuffer, int bufsize,
                                         int* resultType, int rtSize )
```

Dabei wird über das Funktionsargument `expr` eine Zeichenkette übergeben, die einen Ausdruck in der Syntax der Mathematica-Notebooks enthält. Das Ergebnis wird, ebenfalls als Zeichenkette, im Puffer `resultBuffer` abgelegt, der vorher in ausreichender Größe angelegt werden muss. Als weitere Argumente werden mit `mathPath` der Pfad zum Mathematica-Kernel sowie mit `bufsize` die Größe des Ergebnispuuffers übergeben.

Im Integer-Puffer `resultType`, dessen Größe über `rtSize` anzugeben ist, wird der Typ der in `resultBuffer` abgelegten Ergebnisse spezifiziert.

Bei Aufruf dieser Funktion wird überprüft, ob bereits eine Verbindung zu einem Mathematica-Kernel besteht, ist das nicht der Fall, wird eine Kernel-Instanz gestartet und die Verbindung initiiert. Es öffnet sich ein Konsolen-Fenster, das durch Entfernen der entsprechenden Menübefehle gegen unbeabsichtigtes Schließen geschützt wird. Der Mathematica-Ausdruck wird an den Kernel übergeben. Nun wird eine Schleife durchlaufen, bis der Kernel meldet, dass ein Ergebnis vorliegt. Dieses wird dann ausgelesen und durch mehrere Unterrouinen in die einzelnen Bestandteile zerlegt. Im Falle einer Liste ist das die Zeichenfolge „List“ gefolgt von den darin enthaltenen Werten. Diese Elemente werden, getrennt durch Tabulatorzeichen (ASCII-Code 9), im Ergebnispuffer abgelegt.

Innerhalb von Origin® steht die integrierte Programmiersprache OriginC zur Verfügung, die in ihrer Syntax weitgehend C bzw. C++ entspricht. Diese stellt Standardbefehle, z. B. zur Bearbeitung von Zeichenketten, analog zu C zur Verfügung und erlaubt darüber hinaus den Zugriff auf Funktionen von Origin. Mit Hilfe dieser Programmiersprache können komplexe Programme in den Ausführungsteil einer benutzerdefinierten Fitfunktion integriert werden, die dann wie die vordefinierten Funktionen über die grafische Benutzeroberfläche angesprochen werden kann.

Es wurde eine Funktion implementiert, die aus einer externen Datei eine Reaktionsmodell-Definition einliest, bestehend aus Vektoren für Anfangskonzentration, Raumzeit und die Zeitabhängigkeit der Anfangskonzentrationen sowie (hier transponierten) Matrizen für die stöchiometrischen Koeffizienten und die Reaktionsteilordnungen. Diese Definitionsdatei folgt ebenfalls der OriginC-Syntax. Abweichend von der formalen Schreibweise, die in Kapitel 5.1.4 eingeführt wurde, werden hier Raumzeit und Zeitabhängigkeit der Anfangskonzentrationen als Vektoren (eindimensionale Felder) definiert, die lediglich „Flags“ enthalten. Im Falle der Raumzeit steht „1“ für  $t_R$ , im  $c_0(t)$ -Vektor steht „-1“ für abnehmende, „1“ für zunehmende Komponenten und „0“ für keine Änderung. Darüber hinaus wurde eine weitere Matrix eingeführt, in der die Reaktionsteilordnun-



gen der Komponenten definiert sind. Hier steht „0“ für Komponenten, die nicht in das Geschwindigkeitsgesetz einer Teilreaktion eingehen.

Aus diesen Daten wird nun in mehreren Schritten ein Mathematica-Skript generiert und zur Evaluierung an den Kernel übergeben. Dabei steht die Generierung eines effizienten Skripts und minimale Kommunikation zwischen Origin und Mathematica im Vordergrund, weshalb nicht mit Matrix- und Vektormultiplikation gearbeitet wird. Stattdessen werden die Geschwindigkeitsgesetze in komprimierter Form ausformuliert und dabei z. B. Terme, die durch Multiplikation mit Null entfallen, bereits vor der Übergabe an Mathematica eliminiert. Die MathLink-DLL wird über eine Header-Datei eingebunden, die es darüberhinaus ermöglicht, das generierte Skript durch eine Präprozessor-Direktive auf das Origin-Skriptfenster umzuleiten, was zur Fehlerdiagnose und manuellen Weiterbearbeitung mit Mathematica nützlich ist.

Zwei Schwachpunkte in der Implementierung des Origin-Fitmoduls müssen mit zusätzlichem Aufwand korrigiert werden: Zum einen werden alle Parameter als einzelne, benannte Argumente an die Funktion übergeben, was ihre automatisierte Bearbeitung, die bei einer großen Anzahl von Parametern unabdingbar ist, nicht zulässt. Zum anderen wird die gesamte Funktion bei jedem Programmdurchlauf aufgerufen, unabhängig davon, ob Parameter geändert wurden, und es wird keine Information über erfolgte Änderungen geliefert. Konkret heißt das: Bei einer instationären Simulation muss für jeden Parametersatz einmal das ODE-System gelöst und anschließend die errechneten Funktionswerte für alle  $t$  und Komponenten ausgelesen werden. Origin ruft nun für jeden dieser Funktionswerte die Fitfunktion auf, was ohne zusätzliche Maßnahmen dazu führt, dass für einen Iterationsschritt das DGL-System mehrere tausend mal gelöst werden müsste (Beispiel: 13 Komponenten  $\times$  3000 Zeitschritte = 39000 Aufrufe). Zur Umgehung dieser Schwachpunkte wurde eine weitere DLL eingebunden, die eine Funktion anbietet, um die Parameter mit Hilfe der C-Standardbibliothek `stdarg.h` (Funktionen mit variabler Argumentenliste) in einem zusammenhängenden Speicherbereich (Feld) zusammenzufassen. Dazu müssen die Argumente der Fitfunktion zusätzlich über die Präprozessor-Direktive `#define` einem Ersatztext zugewiesen werden, das dann im eigentlichen Funktionsaufruf durch die Parameterliste substituiert wird. Dazu ist anzumerken, dass aus bisher unge-

klären Gründen maximal 10 Parameter mit einem Funktionsaufruf verarbeitet werden können. Eine größere Anzahl muss auf mehrere Aufrufe verteilt werden, wie in diesem Beispiel zu sehen ist:

```
void _cdecl condenseParameters( int n, double* destBuf, double p1, ... );
-----
//Parameter in iterierbares Feld einsortieren
//condenseParameters( NPAR, par, PARAMETER_NAMES );
condenseParameters( 10, &par[0], PN1 );
condenseParameters( 10, &par[10], PN2 );
condenseParameters( 2, &par[20], PN3 );
```

Das Argument `n` gibt die Anzahl der zusammenzufassenden Parameter an, `destBuf` zeigt auf den (vorher reservierten) Ziel-Speicherbereich, `p1` und die folgenden sind die Parameter der Fitfunktion. Bei `PARAMETER_NAMES` bzw. `PN1`, `PN2`, `PN3` handelt es sich um die oben angesprochenen Ersatztexte.

Die so zusammengefassten Parametersätze werden von einer weiteren Funktion zwischengespeichert und bei jedem Aufruf der Fitfunktion auf effiziente Weise durch einen Vergleich der Speicherbereiche auf Veränderungen überprüft:

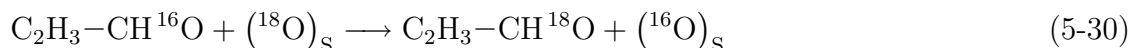
```
__declspec(dllexport) int compareParameters(int n, size_t size,
                                           void* oldPar, void* newPar )
{
    if( memcmp( oldPar, newPar, size*n ) ) {
        memcpy( oldPar, newPar, size*n );
        return 1;
    }
    else return 0;
}
```

Auf Basis dieses Vergleichs kann entschieden werden, ob das ODE-System neu gelöst werden muss oder ob lediglich bereits vorliegende Ergebnisse ausgelesen werden.

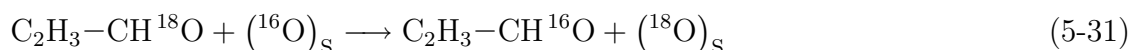
## 5.3 Reaktionsmodell

### 5.3.1 Aldehyd-Sauerstofftausch und Säurebildung

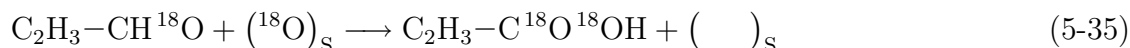
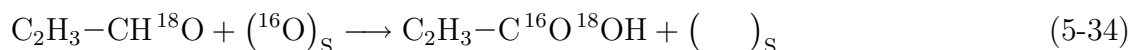
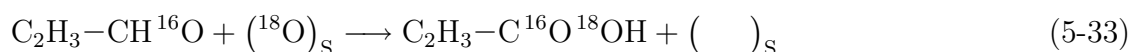
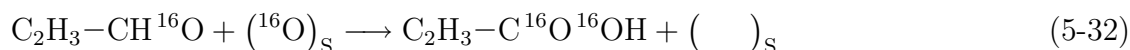
Wichtigste Ausgangsbedingung für die Formulierung eines Reaktionsmodells ist, dass der im Katalysator gebundene Sauerstoff in den Reaktionsmechanismus mit einbezogen werden muss. Ein reiner Gasphasenmechanismus ist nicht in der Lage, die in Kapitel 4.2 vorgestellten Beobachtungen zu beschreiben. Die Ergebnisse, insbesondere die Tatsache, dass selbst nach längerer Zeit noch  $^{18}\text{O}$ -freie Oxidationsprodukte gebildet werden, zeigen, dass ein  $^{16}\text{O}$ -Lieferant vorhanden sein muss. Hierfür kommt nur das Edukt Acrolein in Frage, das offensichtlich seinen Aldehyd-Sauerstoff gegen im Mischoxid gebundenen Sauerstoff austauscht. Den Nachweis hierzu liefern die GC-MS-Messungen (Kapitel 4.2.2), die in Anwesenheit des Katalysators das Vorliegen von  $^{18}\text{Acrolein}$  bestätigen und darüber hinaus zeigen, dass diese Reaktion in der Gasphase nicht stattfindet. Somit kann als erste Reaktionsgleichung formuliert werden:



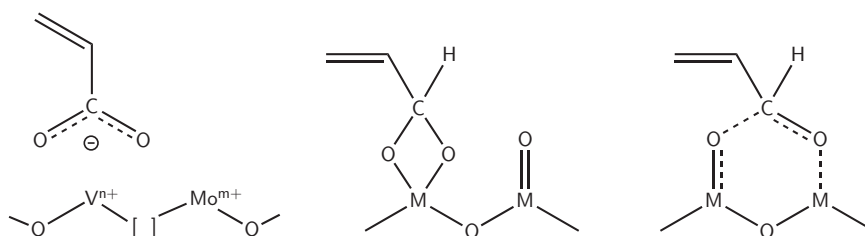
Da Produkte und Edukte in diesem Fall äquivalent sind, wird auch die Rückreaktion in gleichem Maße stattfinden:



Beide Aldehyd-Spezies können mit Katalysator-Sauerstoff zu Acrylsäure reagieren, wobei eine Sauerstoff-Leerstelle im Festkörper entsteht. Für die gemischtsubstituierte Säure sind dabei zwei Wege möglich. Die Produkte sind aufgrund der mesomeren Eigenschaften der Carboxylgruppe identisch und können nicht nach Herkunft der einzelnen Sauerstoffatome unterschieden werden.



Vorstellbar wäre hier ein Mechanismus, der ausgehend von Acrolein in der Gasphase bis unmittelbar vor der Desorption von Acrylsäure vollständig reversibel ist. Nimmt man den von Andrushkevich vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus<sup>1</sup> an, dann ist ein ionisch gebundener, symmetrischer Acrylatkomplex die entscheidende Zwischenstufe. Diese kann entweder als Acrylsäure desorbieren oder einen Sauerstoff an eine benachbarte Leerstelle abgeben und als Acrolein in die Gasphase zurückkehren. Ebenfalls möglich wäre ein Oberflächenacetal, wie es von Mims<sup>2</sup> für Formaldehyd vorgeschlagen wurde. Auch hier ist sowohl der Sauerstoffaustausch als auch die Abreaktion zu Acrylsäure ein möglicher Weg. Abb. 5-3 zeigt diese Zwischenstufen zusammen mit einem neuen Vorschlag. Dabei handelt es sich um einen sechsgliedrigen Ring, der aus der Carbonylfunktion eines Acroleinmoleküls und zwei sauerstoffverbrückten Metallzentren gebildet wird.



**Abb. 5-3:** Denkbare Zwischenstufen bei der Acroleinoxidation.

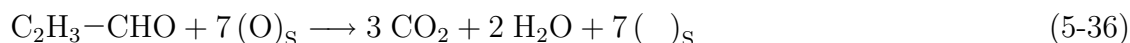
Dieser Vorschlag eines nur schwach gebundenen Komplexes erscheint aufgrund der Tatsache plausibel, dass die Austauschreaktion bereits bei Temperaturen um 300 °C in signifikantem Maße stattfindet. Der Acrolein-Umsatz bezogen auf die Oxidation ist bei dieser Temperatur noch nahezu Null.

<sup>1</sup>siehe Kap. 2.2, S. 12 und [6, 62]

<sup>2</sup>siehe Kap. 2.3.4.1, S. 20 und [42]

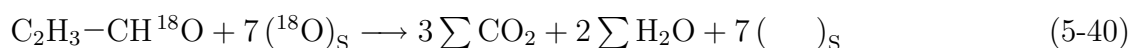
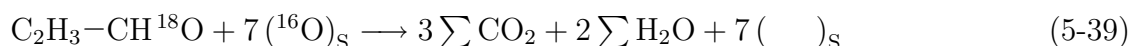
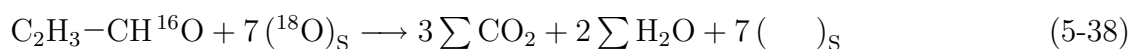
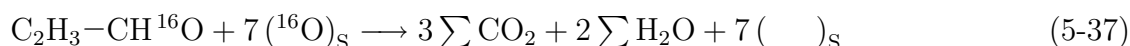
### 5.3.2 Totaloxidation

Die Totaloxidation von Acrolein zu Wasser und CO<sub>2</sub> bzw. CO ist ein äußerst komplexer Vorgang, die Formulierung eines Reaktionsmechanismus liegt nach wie vor in weiter Ferne. Für die Modellierung kann daher nur eine einfache Bruttogleichung angesetzt werden:

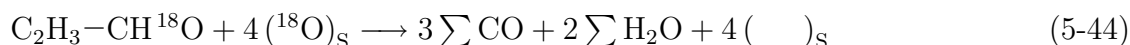
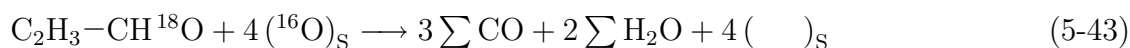
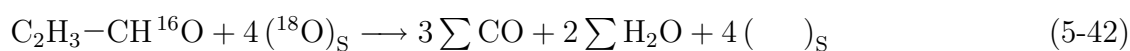
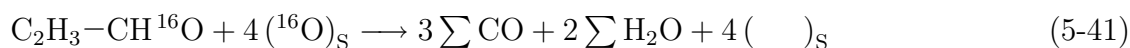


Eine verlässliche Beschreibung der Isotopenaufspaltung ist in diesem Kontext nicht mehr möglich. Die sieben Sauerstoffatome, mit denen ein Acroleinmolekül reagiert, können statistisch mit <sup>18</sup>O und <sup>16</sup>O besetzt sein. Über die Verteilung dieser Atome in den fünf sauerstoffhaltigen Produktspezies kann nur spekuliert werden. Ein statistischer Ansatz wäre prinzipiell denkbar, erscheint aber nicht aussichtsreich, zumal eine Überprüfung der Ergebnisse nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurde auf eine Beschreibung der Isotopenaufspaltung für CO<sub>2</sub> verzichtet, für CO und Wasser konnten ohnehin keine entsprechenden Messdaten gewonnen werden.

Die Totaloxidationsspezies werden hier als Summe ihrer Isotopenderivate betrachtet, die Acroleinmoleküle reagieren formal ausschließlich mit <sup>16</sup>O oder <sup>18</sup>O. Da auf der Produktseite keine Unterscheidung stattfindet, spielt dies bei der Summenbildung im Reaktionsterm keine Rolle. Für die Reaktion zu CO<sub>2</sub> erhält man so vier Gleichungen:



Analog wird für CO angesetzt:



### 5.3.3 Reoxidation des Katalysators

Letzter Teilschritt ist die Regeneration des Katalysators mit Gasphasensauerstoff, d. h. die Reoxidation von Sauerstoffleerstellen. Auch hier wurde die komplexe Abfolge von Teilschritten (Adsorption von molekularem Sauerstoff, Sauerstoffdissoziation, Sauerstoffeinbau) zu einem Bruttoreaktionsschritt zusammengefasst. Diese Reaktion findet sowohl mit  $^{16}\text{O}_2$  als auch mit  $^{18}\text{O}_2$  statt.



### 5.3.4 Weitere mögliche Reaktionswege

Neben den genannten Teilreaktionen sind noch weitere Reaktionswege denkbar, die jedoch nicht in die Modellierung einbezogen wurden. An erster Stelle steht dabei die Folgereaktion von Acrylsäure zu den Totaloxidationsprodukten. Diese hat bei den meisten Partialoxidationen erst bei hohen Umsätzen signifikanten Einfluss und verringert die Selektivität zum Zwischenprodukt – hier Acrylsäure – gegenüber dem auf einer reinen Parallelreaktion basierenden Modell. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse zeigen keine Hinweise auf ein derartiges Verhalten.

Darüberhinaus sind auch Austauschreaktionen analog zu der des Acroleins (Gl. 5-36) nicht auszuschließen, sowohl Acrylsäure als auch die Totaloxidationsprodukte kommen hierfür in Frage. Konkrete Anhaltspunkte für ein Stattfinden dieser Reaktionen konnten nicht gefunden werden. Die für den Gegenbeweis notwendigen Messungen mit isotonenmarkierten Komponenten konnten allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Auszuschließen ist dagegen auf Basis der durchgeführten Blindmessungen (Kapitel 4.2.3), dass (im Rahmen der Nachweisgrenze) Gasphasensauerstoff direkt gegen Katalysatorsauerstoff getauscht wird.

### 5.3.5 Kinetischer Isotopeneffekt

Wie bereits in Kapitel 4.2.4 angesprochen, ist auf Basis des konstanten Summensignals von Acrylsäure und  $\text{CO}_2$  auszuschließen, dass ein messbarer kinetischer Isotopeneffekt vorliegt. Daraus folgt, dass für die Teilreaktionen, die sich nur durch die beteiligten Sauerstoffisotope unterscheiden, die gleichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten anzusetzen sind. Die sich aus Gl. 5-30ff. primär ergebenden 16 Geschwindigkeitskonstanten reduzieren sich damit auf 5.

### 5.3.6 Modell in Matrixschreibweise

In der formalen Matrixschreibweise, die in Kapitel 5.1.4 vorgestellt wurde, erhält man für dieses Reaktionsmodell mit fünf Geschwindigkeitskonstanten:

$$\mathbf{M}_\nu = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 3 & 3 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 3 & 3 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 & -7 & 0 & -7 & 0 & -4 & 0 & -4 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & -7 & 0 & -7 & 0 & -4 & 0 & -4 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 7 & 7 & 7 & 7 & 4 & 4 & 4 & 4 & -1 & -1 \end{pmatrix} \quad (5-47)$$

der Reaktionsvektor lautet für den Ansatz nach 1. Ordnung ( $n_{i,j} = 1$ ):

$$\mathbf{r}_V = \begin{pmatrix} r_{V,1} \\ r_{V,2} \\ r_{V,3} \\ r_{V,4} \\ r_{V,5} \\ r_{V,6} \\ r_{V,7} \\ r_{V,8} \\ r_{V,9} \\ r_{V,10} \\ r_{V,11} \\ r_{V,12} \\ r_{V,13} \\ r_{V,14} \\ r_{V,15} \\ r_{V,16} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1 \cdot c_{16-ACR} \cdot c_{(18-O)_s} \\ k_1 \cdot c_{18-ACR} \cdot c_{(16-O)_s} \\ k_2 \cdot c_{16-ACR} \cdot c_{(16-O)_s} \\ k_2 \cdot c_{16-ACR} \cdot c_{(18-O)_s} \\ k_2 \cdot c_{18-ACR} \cdot c_{(16-O)_s} \\ k_2 \cdot c_{18-ACR} \cdot c_{(18-O)_s} \\ k_3 \cdot c_{16-ACR} \cdot c_{(16-O)_s} \\ k_3 \cdot c_{16-ACR} \cdot c_{(18-O)_s} \\ k_3 \cdot c_{18-ACR} \cdot c_{(16-O)_s} \\ k_3 \cdot c_{18-ACR} \cdot c_{(18-O)_s} \\ k_4 \cdot c_{16-ACR} \cdot c_{(16-O)_s} \\ k_4 \cdot c_{16-ACR} \cdot c_{(18-O)_s} \\ k_4 \cdot c_{18-ACR} \cdot c_{(16-O)_s} \\ k_4 \cdot c_{18-ACR} \cdot c_{(18-O)_s} \\ k_5 \cdot c_{16-O_2} \cdot c_{( )_s} \\ k_5 \cdot c_{18-O_2} \cdot c_{( )_s} \end{pmatrix}. \quad (5-48)$$

Die Konzentrationsvektoren in transponierter Form:

$$\mathbf{c}^T = \begin{pmatrix} c_{18/18-ACS} & c_{16/18-ACS} & c_{16/16-ACS} & c_{18-ACR} & c_{16-ACR} & c_{CO_2} \\ & c_{18-O_2} & c_{16-O_2} & c_{CO} & c_{H_2O} & c_{(16-O)_s} & c_{(18-O)_s} & c_{( )_s} \end{pmatrix} \quad (5-49)$$

$$\mathbf{c}_0^T = \begin{pmatrix} c_{0,18/18-ACS} & c_{0,16/18-ACS} & c_{0,16/16-ACS} & c_{0,18-ACR} & c_{0,16-ACR} & c_{0,CO_2} \\ & c_{0,18-O_2} & c_{0,16-O_2} & c_{0,CO} & c_{0,H_2O} & c_{0,(16-O)_s} & c_{0,(18-O)_s} & c_{0,( )_s} \end{pmatrix} \quad (5-50)$$

und schließlich die Diagonalmatrizen für Raumzeit und die Zeitabhängigkeit der Sauerstoff-Anfangskonzentrationen:

$$\mathbf{R} = \text{diag} \begin{bmatrix} t_R & t_R & t_R & t_R & t_R & t_R & t_R & t_R & t_R & t_R & t_R & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5-51)$$

$$\mathbf{B} = \text{diag} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & \text{vwzSf}(t) & (1 - \text{vwzSf}(t)) & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (5-52)$$



### 5.3.7 Leerraumvolumen und Verweilzeit in der Katalysatorschüttung

Eine einfache Bestimmung des Katalysator-Schüttungsvolumens in einem Messzylinder ergab für die Dichte der Schüttung einen Wert von ca.  $1 \text{ g cm}^{-3}$ . Nimmt man für die Porosität einen für derartige Schüttungen typischen Wert von 0,5 an, so ergibt sich für die Dichte des Festkörpers  $\varrho_{\text{Kat}} \approx 2 \text{ g cm}^{-3}$ . Im Reaktor wurde dagegen eine relativ lockere Schüttung eingebracht, um den Druckverlust möglichst gering zu halten. Bei einer Einwaage von  $m_{\text{Kat}} = 50 \text{ mg}$  ergab sich in dem Quarzglasrohr mit  $d_i = 4 \text{ mm}$  eine Schüttungshöhe  $h_S = 6 \text{ mm}$ . Daraus ergibt sich für die Porosität im Reaktor:

$$\varepsilon_S = 1 - \frac{V_K}{V_S} = 1 - \frac{m_{\text{Kat}}/\varrho_{\text{Kat}}}{\pi \cdot \frac{d_i^2}{4} \cdot h_S} \approx 0,67. \quad (5-53)$$

Das Reaktionsvolumen  $V_L$  beträgt demnach  $50,4 \text{ }\mu\text{L}$ , bei einem Gasstrom von  $33,3 \text{ }\mu\text{L s}^{-1}$  ( $20 \text{ mL min}^{-1}$ ) folgt für die Verweilzeit nach Gl. 5-11:

$$\tau(T_0) = \frac{V_L}{\dot{V}_0} = 0,15 \text{ s} \quad (5-54)$$

### 5.3.8 Anfangskonzentration der Katalysatorspezies

Die Anfangskonzentrationen der Katalysatorspezies  $(^{16}\text{O})_S$ ,  $(^{18}\text{O})_S$  und die entsprechenden Leerstellen  $(\quad)_S$ , die in das Differentialgleichungssystem eingehen, sind keine direkt messbaren Größen. Sie sind miteinander verknüpft über die Gesamtzahl der aktiven Sauerstoffzentren (die Summe dieser drei Werte) und den Reduktionsgrad, definiert als Anteil der reduzierten Zentren an der Gesamtzahl:

$$\gamma = \frac{n(\quad)_S}{n(^{16}\text{O})_S + n(^{18}\text{O})_S + n(\quad)_S} \quad (5-55)$$

Da der Umsatz, d. h. die stationären Endwerte der Gasphasenkomponenten, durch die entsprechenden Messwerte vorgegeben ist, führt eine Änderung der Katalysatorkonzentration zwangsläufig zu anderen  $k$ -Werten für die betroffenen Teilreaktionen:

$$\text{TOF} = \text{const} = k \cdot \theta. \quad (5-56)$$

Da auf diese Weise bei der Modellierung beliebige Werte für die Aktivierungsenergien möglich wären, muss eine Festlegung erfolgen:

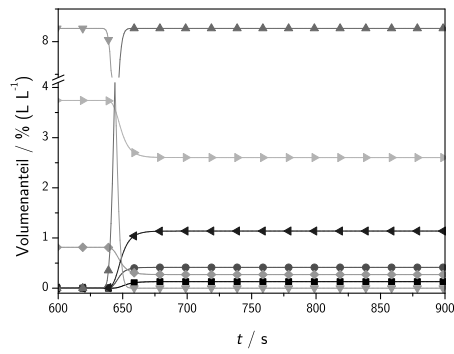
1. Die Anzahl aktiver Sauerstoffzentren ist konstant und temperaturunabhängig.
2. Der Reduktionsgrad ist konstant und temperaturunabhängig.

Diese Festlegung führt dazu, dass sich die Änderung der Konzentrationen proportional auf den präexponentiellen Faktor der Arrheniusgleichung (Gl. 5-29) auswirkt, während die Aktivierungsenergie unverändert bleibt. Bei konstant gehaltenem stationären Endwert für die Gasphasen-Komponenten beeinflusst die Katalysator-Anfangskonzentration über die  $k$ -Werte der Teilreaktionen die transienten Konzentrationsverläufe (Gl. 5-57), da die Acrolein-Konzentration durch die Messdaten bestimmt und somit ebenfalls konstant ist:

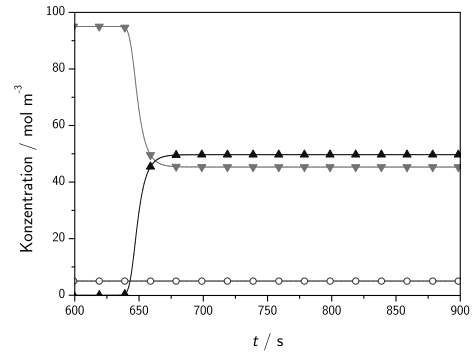
$$r_V = \text{const} = k \cdot c_{\text{ACR}} \cdot c_{(\text{O})_s}. \quad (5-57)$$

Dies soll im Folgenden anhand von Simulationen verdeutlicht werden.

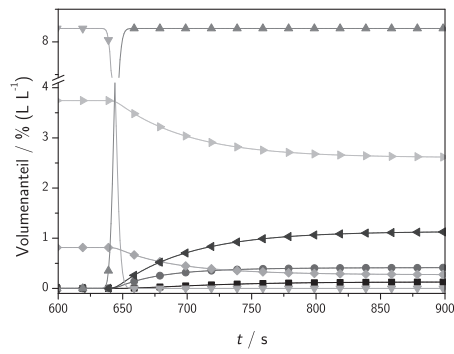
Abb. 5-4a zeigt die Antwort der Gasphasen-Komponenten auf einen Austausch von  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$  bei einer Gesamt-Katalysatorspezies-Konzentration (bezogen auf das Reaktionsvolumen) von  $100 \text{ mol m}^{-3}$  und einem Reduktionsgrad von 5 %. Die zugehörigen Daten für die Festkörperseite sind in Abb. 5-4b dargestellt. Man erkennt den Sauerstoffaustausch im Festkörper, wobei die Konzentration der oxidierten Zentren bei  $95 \text{ mol m}^{-3}$  konstant bleibt. Die Konzentration von  $(^{16}\text{O})_s$  erreicht einen stationären Endwert, der ausschließlich auf den  $^{16}\text{O}$ -Einbau durch die Austauschreaktion des Acroleins zurückzuführen ist. Alle Konzentrationsverläufe zeigen einen relativ steilen Anstieg und erreichen



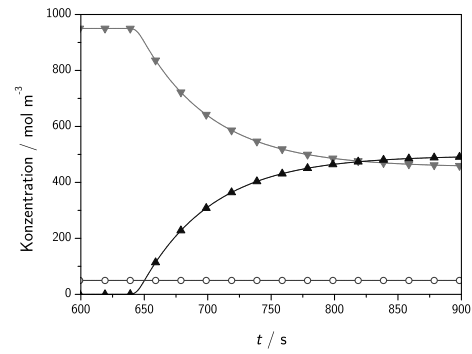
(a) Gasphase,  $c_{0,(O)_S} = 100 \text{ mol m}^{-3}$ ,  
Reduktionsgrad 5 %.



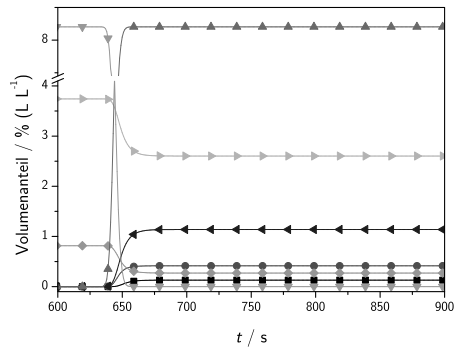
(b) Festkörper,  $c_{0,(O)_S} = 100 \text{ mol m}^{-3}$ ,  
Reduktionsgrad 5 %.



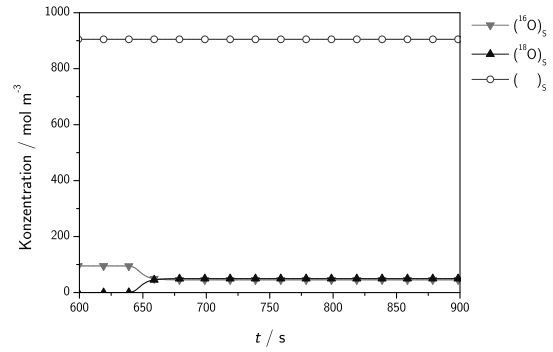
(c) Gasphase,  $c_{0,(O)_S} = 1000 \text{ mol m}^{-3}$ ,  
Reduktionsgrad 5 %.



(d) Festkörper,  $c_{0,(O)_S} = 1000 \text{ mol m}^{-3}$ ,  
Reduktionsgrad 5 %.



(e) Gasphase,  $c_{0,(O)_S} = 1000 \text{ mol m}^{-3}$ ,  
Reduktionsgrad 90,5 %.



(f) Festkörper,  $c_{0,(O)_S} = 1000 \text{ mol m}^{-3}$ ,  
Reduktionsgrad 90,5 %.

Abb. 5-4: Einfluss der Konzentration von Katalysatorspezies auf die transienten Verläufe.

bereits nach etwa 50 s ihren Endwert, die Kinetik liegt im Bereich des Verweilzeitverhaltens des Systems.

Eine Verzehnfachung der Anfangskonzentration auf  $1000 \text{ mol m}^{-3}$  bei entsprechender Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten führt zu einem erheblich flacheren Kurvenverlauf sowohl für die gasförmigen Komponenten (Abb. 5-4c) als auch für die Festkörperspezies (Abb. 5-4d). Der Reduktionsgrad beträgt hier nach wie vor 5 %, was natürlich einem zehnfach höheren Absolutwert für die reduzierten Zentren entspricht. Unter diesen Voraussetzungen sind mehr als 300 s für das Erreichen des (auf die Isotopenverteilung bezogen) stationären Zustands erforderlich. Verändert man bei gleicher Anfangskonzentration den Reduktionsgrad auf einen extrem hohen Wert von 90,5 %, so ergeben sich für die oxidierten Zentren identische Werte wie im ersten vorgestellten Fall. Damit entsprechen auch die  $k$ -Werte für die Festkörper-Sauerstoff verbrauchenden Teilreaktionen den Werten bei  $c_{0,(\text{O})_s} = 100 \text{ mol m}^{-3}$  und  $\gamma = 5 \%$ , was zu einem identischen Kurvenverlauf führt (Abb. 5-4e).

Diese Abhängigkeiten ermöglichen es, in einer zweistufigen Modellierung zunächst mit einer geschätzten Anfangskonzentration die Reaktionsgeschwindigkeiten durch Anpassung an die stationären Endwerte zu ermitteln und anschließend durch Variation der Anfangskonzentration bei dynamischer Nachführung der  $k$ -Werte zum Endergebnis zu gelangen. Festzulegen bleibt der Reduktionsgrad, über den keine gesicherten Daten vorliegen. Kunert berichtet von Massenverlusten bis maximal 3 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) bei zyklischen TP-Reaktions-Experimenten.[5] Durch die auf die Reaktionsphase folgende Reoxidation mit Sauerstoff wurde dieser Massenverlust wieder ausgeglichen. Umgerechnet auf die stöchiometrische Sauerstoffmenge im vollständig hochoxydierten Katalysator würde dies einem Reduktionsgrad von etwa 10 % entsprechen. Dieser Wert stellt eine Obergrenze dar; eine direkte Korrelation mit dem für die Modellierung anzusetzenden Reduktionsgrad, der sich auf die tatsächliche Zahl der aktiven Zentren bezieht, ist nur bedingt möglich. Als in späteren Arbeiten noch zu verifizierende Arbeitshypothese wurde bei den im folgenden Abschnitt vorgestellten Modellierungsergebnissen ein einheitlicher Reduktionsgrad von  $\gamma = 5 \%$  zugrunde gelegt.

## 5.4 Ergebnisse der Modellierung

Die Parameterschätzung erfolgte über einen Simplex-Algorithmus, wobei über eine Gewichtung der Fehlerquadrate mit dem Faktor  $10^5$  zunächst die Einhaltung der Randbedingung des festen Reduktionsgrades herbeigeführt wurde. Da das Modell in seiner jetzigen Form nicht in der Lage ist, das Reaktionssystem in seiner Gesamtheit mit hoher Genauigkeit abzubilden, war es darüber hinaus notwendig, die Anpassung durch weitere Gewichtungsfaktoren zu steuern. Als primäres Ziel wurde eine möglichst genaue Beschreibung der Acrolein-Kurven definiert und Acrolein dementsprechend mit Faktor 1000 gewichtet. Um den notwendigen Umsatz erreichen zu können, waren Abstriche bei der Genauigkeit in Bezug auf Sauerstoff notwendig (Faktor 0,1). Alle weiteren Komponenten wurden mit Faktor 1 behandelt. Eine Sonderrolle nimmt

dabei die Acrylsäure ein. Die Isotopenverteilung nach dem Wechsel auf  $^{18}\text{O}_2$  zeigt deutliche Abweichungen zwischen Modell und Messung. Um das Gesamtergebnis nicht zu verfälschen, wurden daher die Acrylsäurespezies für  $t < t_0$  mit 1, für  $t > t_0$  mit 0 gewichtet.

Die weiteren für die Modellierung erforderlichen Parameter und Konstanten, die über die in Abschnitt 5.1 vorgestellten Gleichungen in das Differentialgleichungssystem eingehen, sind in Tab. 5-1 aufgelistet. Die Festkörpersauerstoff-Anfangskonzentration wurde anhand der Daten der Messung bei  $T = 630\text{ K}$  durch Anpassung an die  $^{18}\text{Acrolein}$ -Kurve im relevanten  $t$ -Bereich ermittelt. Der errechnete Wert von  $c_{0,(^{16}\text{O})_S} = 179\text{ mol m}^{-3}$  wurde für alle weiteren Modellierungen verwendet.

**Tab. 5-1:** Basisparameter für die Modellierung.

| Parameter              | Wert  |
|------------------------|---|
| $R$                    | $8,31441\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$     |
| $p_0$                  | $101325\text{ Pa}$                            |
| $T_0$                  | $293,15\text{ K}$                             |
| $\dot{V}_0$            | $3,33 \cdot 10^{-7}\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ |
| $m_{\text{Kat}}$       | $5 \cdot 10^{-7}\text{ kg}$                   |
| $\varepsilon_S$        | $0,67$  |
| $\varrho_{\text{Kat}}$ | $2000\text{ kg m}^{-3}$                       |
| $V_L$                  | $5,04 \cdot 10^{-8}\text{ m}^3$               |
| $\tau_0$               | $0,15\text{ s}$                               |
| $\tau_{\text{vor}}$    | $44\text{ s}$                                 |
| $Bo$                   | $400$   |

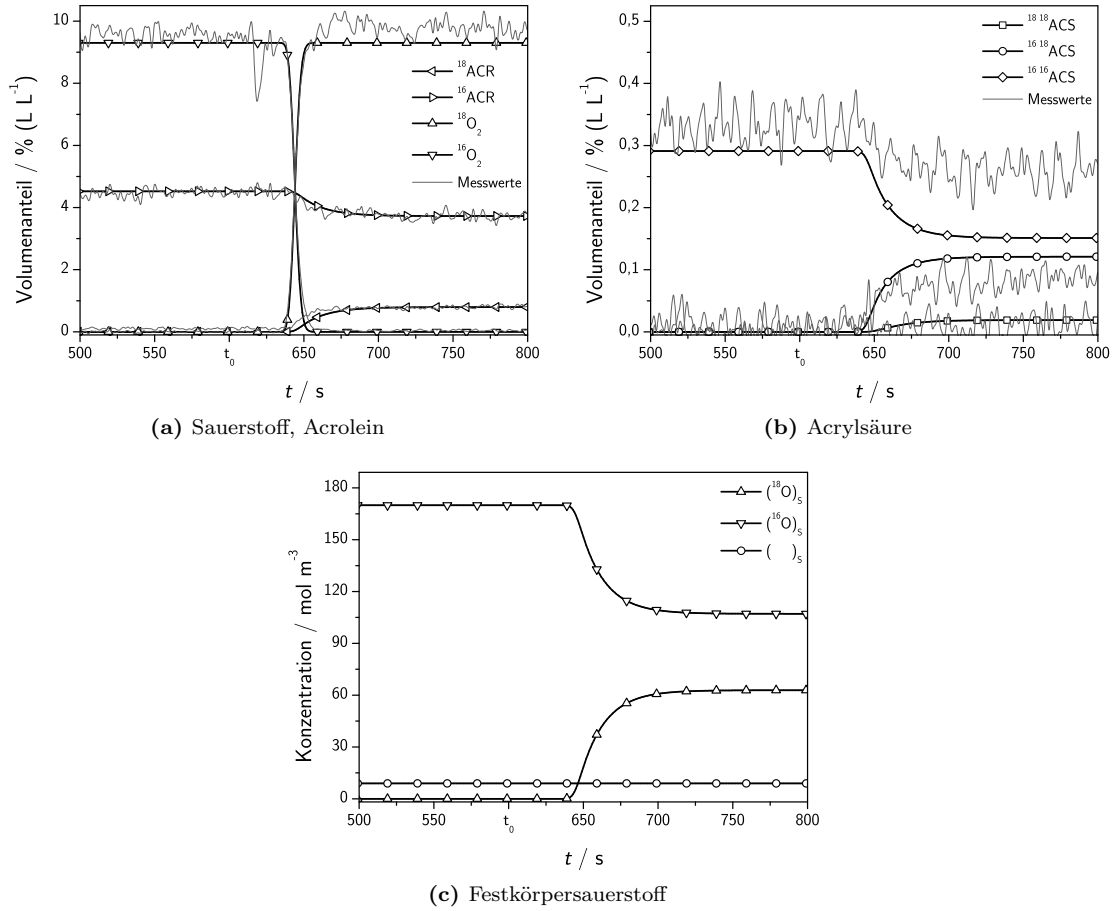
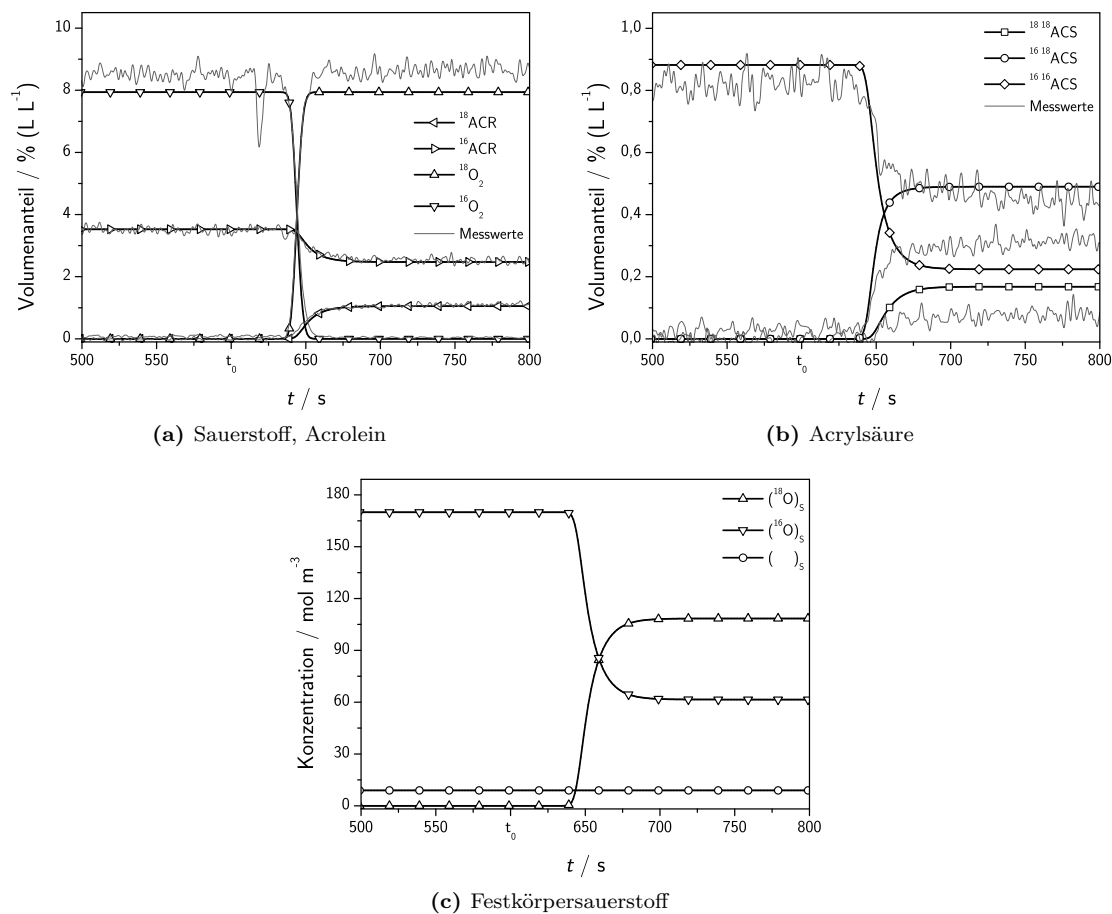


Abb. 5-5: Modellierungsergebnisse  $T = 595 \text{ K}$ .

Die Ergebnisse für die niedrigste untersuchte Temperatur von  $595 \text{ K}$  zeigt Abb. 5-5. Die errechneten Acrolein-Kurven (Abb. 5-5a) geben die experimentellen Daten sehr gut wieder. Die Sauerstoff-Kurven, ebenfalls in Abb. 5-5a dargestellt, spiegeln das Verweilzeitverhalten des Gesamtsystems wider. Der Wendepunkt der Kurven liegt bei  $t = t_0 + \tau_{\text{vor}}$ , die Krümmung wird durch die Bodensteinzahl bestimmt. Die Abweichung der Modellierung vom stationären Wert ist auf den über die Gewichtung der Fehlerquadrate geforderten Acroleinumsatz zurückzuführen, mit dem der Sauerstoffverbrauch gekoppelt ist.

Die Acrylsäure-Werte (Abb. 5-5b) beschreiben die Messwerte für den stationären Fall relativ gut. Auch nach dem Umschalten auf  $^{18}\text{O}_2$  stimmt die Summe der Acrylsäure-Spezies weiterhin mit der Summe der modellierten Werte überein. Die Verteilung auf die einzelnen substituierten Spezies, die im Modell durch die Vorgabe identischer  $k$ -Werte

Abb. 5-6: Modellierungsergebnisse  $T = 630$  K.

festgelegt ist, wird dagegen nicht korrekt wiedergegeben. Es wurden generell deutlich höhere Volumenanteile an unsubstituierter  $^{16}^{16}$ Acrylsäure gefunden als berechnet, aus Gründen der Summenkonstanz entsprechend weniger  $^{18}\text{O}$ -markierte Säure. Dieser Trend verstärkt sich mit steigender Temperatur.

Auf die Darstellung der weiteren Produkte  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wurde hier verzichtet, da nur die Summe aller markierten und unmarkierten Spezies betrachtet wurde. Ein transienter Verlauf ist daher nicht gegeben, die stationären Endwerte werden im weiteren Verlauf dieses Abschnitts diskutiert.

Auf der Festkörperseite (Abb. 5-5c) ist festzustellen, dass auch hier nach etwa 3 min eine stationäre Isotopenverteilung  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  von 1,7 erreicht wird.

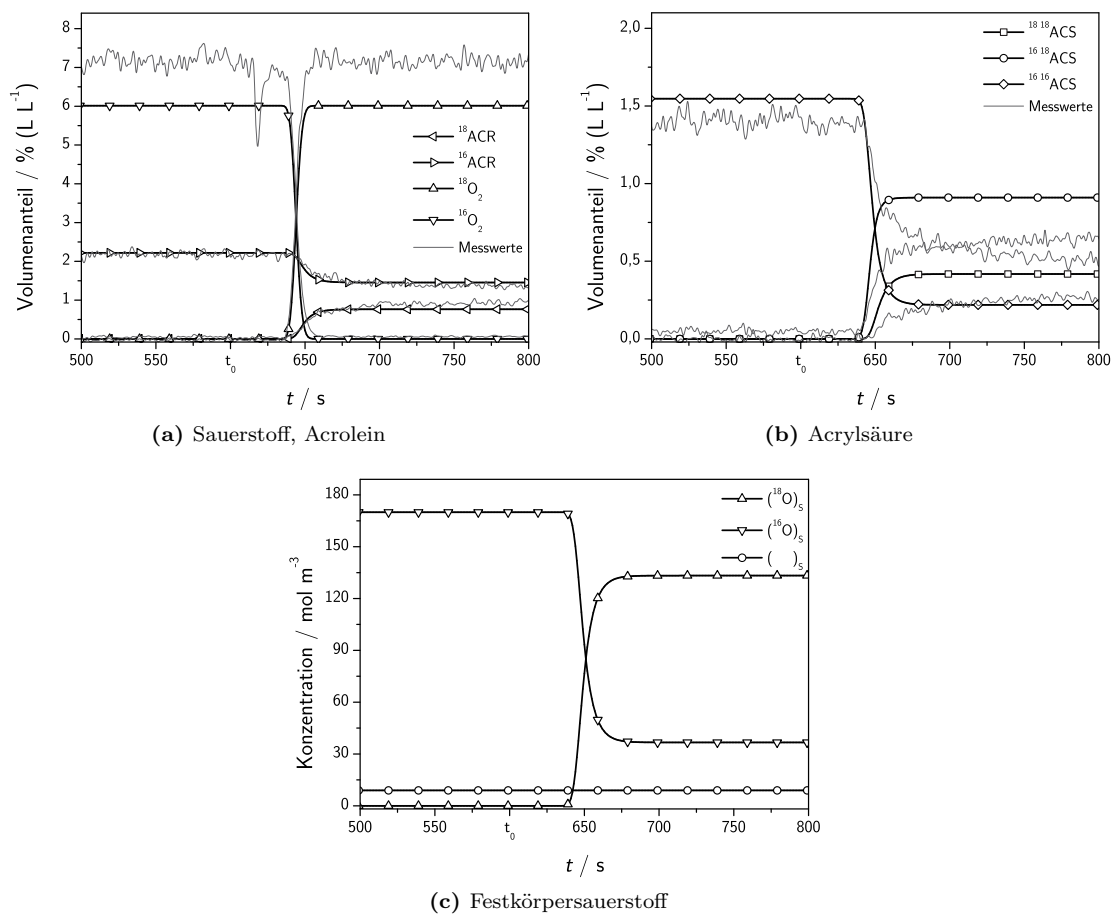
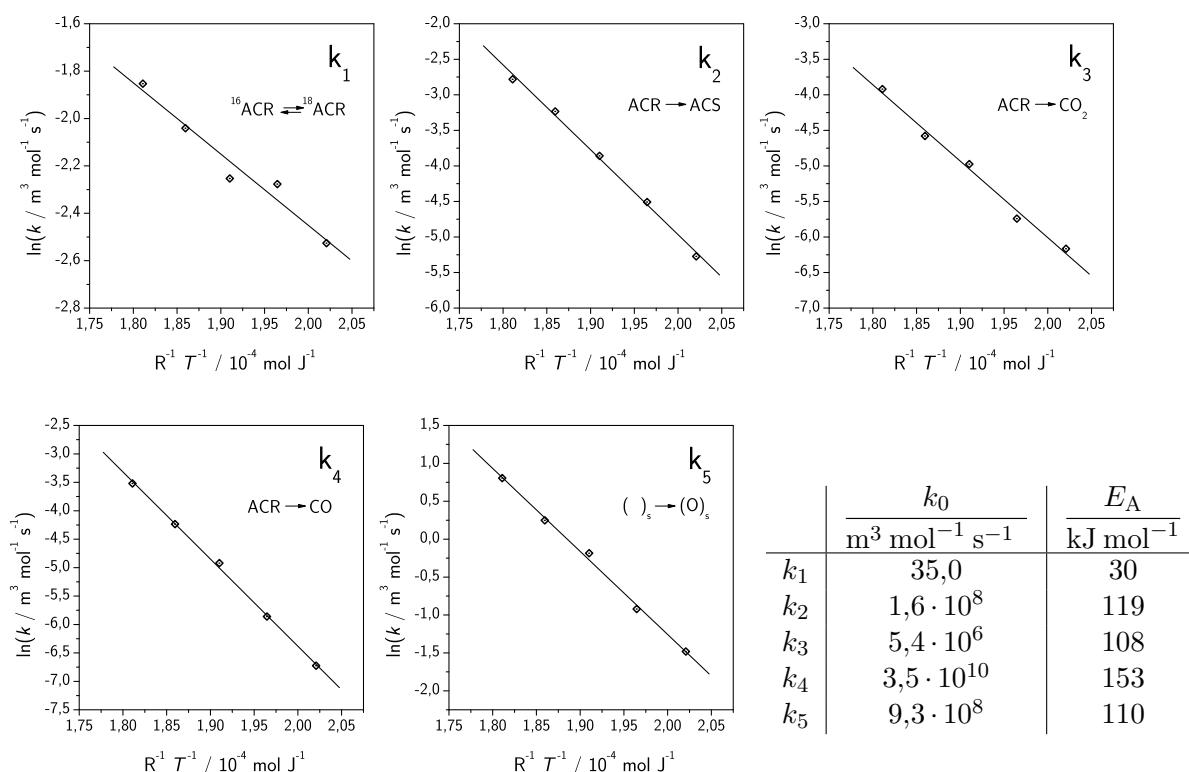


Abb. 5-7: Modellierungsergebnisse  $T = 664$  K.

Die Ergebnisse bei 612 und 647 K sind hier nicht gezeigt, da die mit der Temperatursteigerung verbundenen Trends auch aus der Darstellung der übrigen Temperaturen deutlich werden. Gut erkennbar ist in Abb. 5-6 und Abb. 5-7 die Steigerung des Umsatzes bei höheren Temperaturen (Skalierung!). Das Acrolein-Signal wird auch hier gut durch das Modell beschrieben, allerdings nimmt die Abweichung bei den Sauerstoffwerten zu. Bei der Acrylsäure zeigen sich abgesehen von den beschriebenen Abweichungen bei der Isotopenverteilung nur relativ geringe Differenzen zwischen Modell und Messung.

Am Katalysator wird ein zunehmender Anteil der Sauerstoffzentren durch  $^{18}\text{O}$  eingenommen. Der steigende Umsatz erfordert eine schnellere Reoxidation durch den Gasphasensauerstoff und begünstigt diese Teilreaktion daher gegenüber der durch die geringere Acrolein-Konzentration langsameren Austauschreaktion, durch die  $^{16}\text{O}$  in den Festkör-





**Abb. 5-8:** Kinetische Daten aus Arrheniusauftragung der Modellierungsergebnisse.

per eingebaut wird. Bei der höchsten vermessenen Temperatur von 664 K beträgt das Verhältnis  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  im Katalysator nur noch 0,275.

Für jede Temperatur wird als Ergebnis der Modellierung ein Satz von  $k$ -Werten erhalten, aus deren Temperaturabhängigkeit über eine Arrhenius-Auftragung die Aktivierungsenergien der Teilreaktionen bestimmt werden können (Abb. 5-8). Alle fünf Parameter zeigen gute Übereinstimmung mit der Arrhenius-Abhängigkeit. Für die Austauschreaktion des Acroleins ( $r_1$ ) resultiert eine sehr geringe Aktivierungsenergie von nur 30  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Dieser Vorgang ist als Chemisorptionsprozess einzustufen. In der Literatur finden sich Werte für die Desorption von Acrolein von Bismutmolybdaten.[63] Es werden zwei unterschiedlich stark adsorbierte Formen von Acrolein beschrieben, die Aktivierungsenergien liegen im einen Fall bei 46 bis 54  $\text{kJ mol}^{-1}$ , im anderen Fall wesentlich höher bei 117 bis 134  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Die Aktivierungsenergien für die Oxidationsprozesse liegen in einem für diese Reaktionsklasse typischen Bereich. Auffällig ist der vergleichsweise hohe Wert für die Bildung von Kohlenmonoxid, der um  $45 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher ausfällt als für die Reaktion zu  $\text{CO}_2$ . Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist, dass die Bildung von CO nicht wie im Modell zugrunde gelegt mechanistisch analog zur  $\text{CO}_2$ -Reaktion abläuft (Gl. 5-37 bis 5-44).

Für eine abschließende Bewertung der Modellierungsergebnisse wurde mit den ermittelten kinetischen Daten eine Simulation der im stationären Betrieb auftretenden Volumenanteile durchgeführt. Im stationären Fall gilt:

$$\frac{dc_i}{dt} = 0. \quad (5-58)$$

Aus dem Differentialgleichungssystem für den instationären Fall wird damit ein nicht-lineares Gleichungssystem. Im Falle der Festkörper-Spezies, für die in der Stoffbilanz (Gl. 5-10, S. 65) kein Konvektionsterm angesetzt wird, führt die Übertragung auf den stationären Fall bei diesen Komponenten zu einem Verlust der Information über die Anfangskonzentration. Diese wird im instationären Fall als Startwert an den ODE-Solver übergeben. Das Gleichungssystem ist damit unterbestimmt, daher wird eine zusätzliche Gleichung eingeführt, die die Bedingung, dass die Summe aller Katalysatorspezies gleich der Anzahl der insgesamt vorliegenden aktiven Zentren (entspricht  $c_{0,(^{16}\text{O})_S}$ ) sein muss, definiert:

$$0 = c_{(^{16}\text{O})_S} + c_{(^{18}\text{O})_S} + c_{(\text{---})_S} - c_{0,(^{16}\text{O})_S} \quad (5-59)$$

Auf Basis dieses Gleichungssystems können nun für alle Komponenten die Volumenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Abb. 5-9 zeigt diese Daten in Korrelation mit den Messwerten. Die Abweichung zwischen Messung und Simulation fällt dabei durch Akkumulation von Fehlern generell etwas größer aus als bei den gezeigten Ergebnissen für den instationären Fall, da hier eine ideale Arrheniusabhängigkeit zugrunde gelegt wurde.

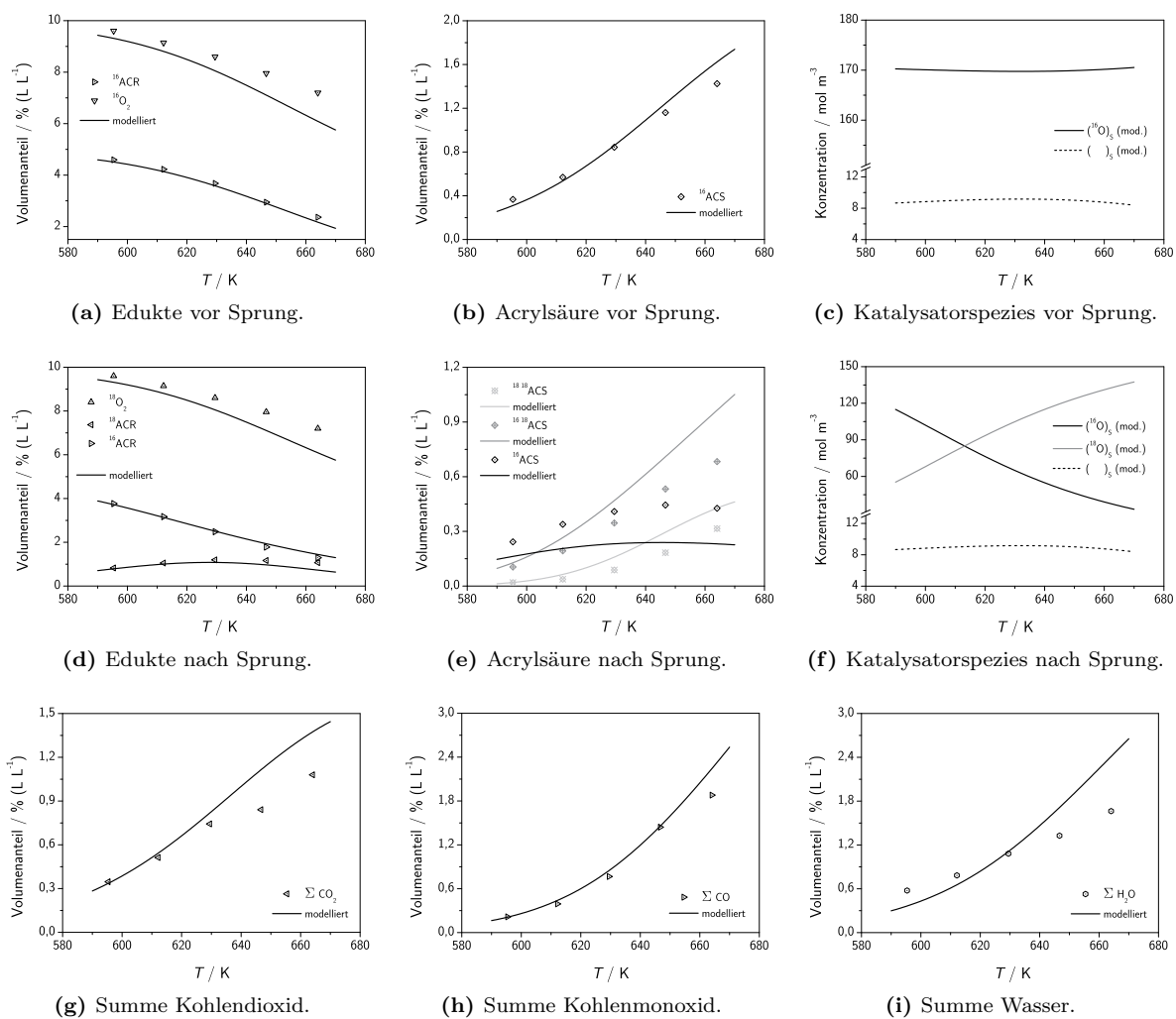


Abb. 5-9: Stationäre Werte aus modellierten Parametern und experimentellen Daten.

Die Simulation wurde sowohl für den stationären Zustand unter  $^{16}\text{O}_2$  vor dem Sauerstoff-Sprung (Abb. 5-9a bis 5-9c) als auch mit  $^{18}\text{O}_2$  in der Gasphase (Abb. 5-9d bis 5-9f) durchgeführt. Erstmals gezeigt sind hier nun auch die Daten für die als Summe erfassten Totaloxidationsprodukte (Abb. 5-9g bis 5-9i). Die für Acrolein, Acrylsäure und Sauerstoff bereits am instationären Fall diskutierte Korrelation zwischen Modell und Experiment findet sich in dieser Darstellung wieder. Die leichte Krümmung der Kurven für die Katalysatorspezies (Abb. 5-9c) zeigt, dass auch durch eine hohe Gewichtung des Fehlerquadrates keine absolute Einhaltung der vorgegebenen Randbedingung erzwungen werden kann. Die maximale relative Abweichung beträgt hier etwa 6 % bezogen auf den Sollwert für die reduzierten Zentren.

Die simulierten Werte zeigen teilweise Abweichungen vom Experiment. Diese sind jedoch weniger auf Schwächen der Modellierung als auf eine fehlerbehaftete Bestimmung der Volumenanteile der Gaskomponenten zurückzuführen. Dies spiegelt die Problematik massenspektrometrischer Analytik für reaktionstechnische Untersuchungen wider, die trotz hoher Präzision hier an ihre Grenzen stößt. Alle wesentlichen Trends konnten jedoch durch das Modell erfasst werden; die vorliegenden Ergebnisse bilden so eine tragfähige Basis für weitere Untersuchungen.

## 6 Zusammenfassung



Die Kinetik der Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren wurde mit transienten Messmethoden untersucht. Dazu wurden Experimente in der Gasphase mit Acrolein und Sauerstoff in einer Mikroreaktor-Apparatur mit massenspektrometrischer Analytik durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die verwendete Apparatur in Bezug auf Automatisierung und Messwerterfassung optimiert und erweitert. Erstmals wurde eine spezielle Technik der Isotopenmarkierung systematisch auf dieses Reaktionssystem angewendet. Diese Methode, die in der Katalyseforschung als „SSITKA“ (*Steady State Transient Kinetic Analysis*) bekannt ist, ermöglicht transiente Untersuchungen bei stationären Reaktionsbedingungen, d. h. bei konstanter Temperatur, Gaszusammensetzung, Volumenstrom usw., indem einer der Reaktionspartner schlagartig gegen ein isotopenmarkiertes Äquivalent ausgetauscht wird. Sofern kein signifikanter kinetischer Isotopeneffekt auftritt, wird die Kinetik der Reaktion durch den Austausch nicht beeinflusst und kann durch Analyse der Antwortkurven der isotopenmarkierten Produktspezies untersucht werden. In diesem Fall wurde das Oxidationsmittel Sauerstoff im Eduktstrom gegen das Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}_2$  ausgetauscht.

Als vorbereitende Arbeiten wurden die vorhandenen Katalysatoren in einer TP-Reaktions-Studie auf ihre Eignung für die Isotopenmessungen untersucht. Ziel dieser Versuche war, einen bereits bei niedrigem Temperaturniveau, also unterhalb des Bereichs, in dem Acrolein auch durch Gasphasen-Totaloxidation umgesetzt wird, aktiven und selektiven Acrylsäure-Katalysator auszuwählen. Dieser sollte darüber hinaus über eine gute Langzeitstabilität verfügen, damit keine strukturellen Veränderungen im Festkörper die Isotopenexperimente überlagern. Untersucht wurde eine Reihe von wolframfreien Mischoxiden von  $\text{MoO}_3$  bis  $\text{V}_2\text{O}_5$ , die nasschemisch über eine Sprühtrocknungsroute präpariert wurden.[5] Dabei wurde ein Metallverhältnis Mo:V von 3:1 als optimale Zusammensetzung identifiziert. In dieser Form zeigen die Katalysatoren jedoch keine ausreichend gute Stabilität. Diese kann durch Zudosieren von geringen Mengen Wolfram (5 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) bezogen auf den Metallgehalt) drastisch gesteigert werden, was ebenfalls durch TP-Reaktions-Messungen nachgewiesen wurde. Höhere Wolfram-Gehalte verschieben das Temperaturfenster für die Reaktion zu höheren Temperaturen[5] und sind daher wiederum schlechter geeignet.

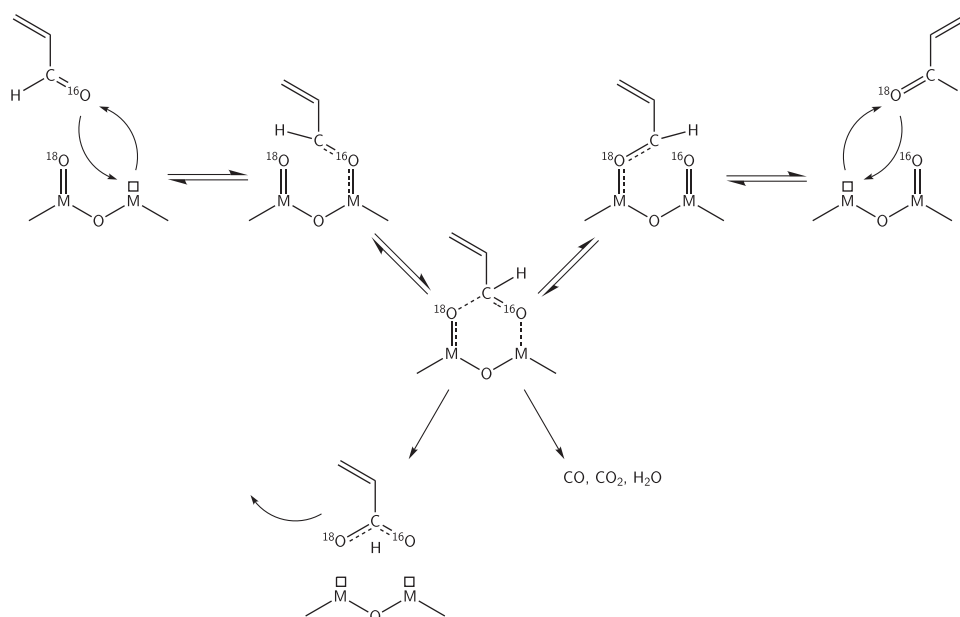
Mit dem ausgewählten Katalysator  $\text{Mo}_{7,5}\text{V}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  wurden SSITKA-Experimente bei fünf Temperaturen zwischen 322 °C (595 K) und 391 °C (664 K) durchgeführt, ergänzend Messungen zur Gasphasenreaktion bei 400 bis 450 °C sowie Blindmessungen zur Verifizierung der Ergebnisse.

Die Gasphasen-Messungen wurden lediglich qualitativ ausgewertet. Wesentliche Ergebnisse sind, dass keine Acrylsäure gebildet wird und dass weder bei Acrolein noch bei Sauerstoff eine Isotopenaustauschreaktion (*isotopic scrambling*) zu beobachten ist. Untersuchungen, ob eine solche Reaktion bei  $\text{CO}_2$ , CO oder  $\text{H}_2\text{O}$  stattfindet, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, dies kann daher nicht ausgeschlossen werden. Auffallend ist die ungewöhnliche Isotopenverteilung für Kohlendioxid, für die auf Basis dieser Experimente keine schlüssige Erklärung möglich ist. Bei der Reaktion von Acrolein zu  $\text{CO}_2$  unter  $^{18}\text{O}_2$  finden sich 6 O-Atome im  $\text{CO}_2$ , von denen maximal eines, das aus dem Acrolein stammt, das  $^{16}\text{O}$ -Isotop sein kann, sofern sich nicht dieses Atom im parallel gebildeten  $\text{H}_2\text{O}$  wiederfindet. Alle anderen O-Atome sollten  $^{18}\text{O}$ -markiert sein. Im Experiment werden dagegen  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  als Hauptprodukt und nur geringe Mengen  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  gefunden.

In Anwesenheit des Katalysators wurde die bereits von Fehlings[58] für einen ähnlichen Katalysator beschriebene Austauschreaktion des Acroleins verifiziert. Eine Austauschreaktion zwischen Gasphasen-Sauerstoff und dem Mischoxid kann ausgeschlossen werden. Auch hier steht die Untersuchung der Oxigenate, insbesondere auch der Acrylsäure, auf sekundäre Austauschreaktionen noch aus. Dies ist notwendig, da diese Reaktionen die Kinetik der eigentlichen Oxidationsreaktion überlagern und diese damit für das Isotopenexperiment unzugänglich machen können.

Im Anschluss an die praktischen Arbeiten wurde ein kinetisches Modell entwickelt und an die experimentellen Daten zur SSITKA am Katalysator angepasst. Daraus wurden die Aktivierungsenergien für fünf Teilreaktionen (Austauschreaktion Acrolein, Acrylsäure-,  $\text{CO}_2$ - und CO-Bildung, Reoxidation des Katalysators) ermittelt. Das Modell ist in der Lage, viele Aspekte der Reaktion zufriedenstellend zu beschreiben. Andere Punkte, insbesondere die Isotopenverteilung der Acrylsäureantwort, können nicht erfasst werden. Die





**Abb. 6-1:** Vorschlag für den Mechanismus des Sauerstoffaustauschs am Acrolein und die Säurebildung.

vorhandenen Daten zur Isotopenverteilung in CO<sub>2</sub> konnten bisher nicht in die Modellierung mit einbezogen werden. Insbesondere der beobachtete langsame Einbau von <sup>18</sup>O bietet viel versprechende Ansatzpunkte für eine weitere Verfeinerung des Reaktionsmodells. Ebenfalls wünschenswert wäre eine Erfassung des Isotopenmusters von CO und H<sub>2</sub>O, was mit dem vorhandenen Massenspektrometer leider nicht möglich war.

Die Austauschreaktion von Acrolein mit dem Katalysator-Sauerstoff zeigt bereits bei Temperaturen um 300 °C, bei denen noch nahezu keine Oxidation des Acroleins stattfindet, deutlichen Umsatz. Diese Tatsache könnte eine entkoppelte Untersuchung dieser Reaktion ermöglichen, wobei noch weitere Variationsmöglichkeiten, z. B. mit einem mit <sup>18</sup>O voroxidierten Katalysator, denkbar sind. Dies bietet großes Potential für die Bestimmung einer Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion oder auch einen spektroskopischen Nachweis von Zwischenstufen.

Die gewonnenen Erkenntnisse fließen in den in Abb. 6-1 gezeigten Vorschlag für den Mechanismus des Sauerstoffaustauschs am Acrolein und die Acrylsäurebildung ein. Zentrales Element ist die reversible Ausbildung einer Zwischenstufe, bei der zwei Sauerstoffatome gleichwertig mit dem Carbonyl-Kohlenstoff des Acroleins assoziiert sind. Für den Vorgang

der Bildung und Auflösung dieses Intermediats ist nur eine geringe Aktivierungsbarriere von  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu überwinden.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass die *SSITKA* wertvolle Informationen über den Reaktionsmechanismus der Acrolein-Oxidation liefern kann. In Kombination mit einer mathematischen Modellierung ist auf diesem Wege die Ermittlung von kinetischen Parametern möglich, die über herkömmliche stationäre Messungen nicht zugänglich sind. Acrolein ist im Vergleich zu anderen Sondenmolekülen, die bisher mit dieser Methode untersucht wurden, ein relativ komplexes Molekül. Darüber hinaus ist es sauerstofftragend und liefert auch nach dem Austausch des Gasphasensauerstoffs weiterhin  $^{16}\text{O}$  in das System. Dies stellt eine Herausforderung an Analytik und Auswertung dar.

# Literatur

- [1] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 79-88.
- [2] P. Mars, D. van Krevelen, *Spec. Supp. Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41-59.
- [3] T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Aufl., Wiley InterScience, CD-ROM, **2002**.
- [4] V. L. Volkov, G. S. Tynkacheva, A. A. Fotiev, E. V. Tkachenko, *Zh. Neorg. Khim.* **1972**, *17*, 2803-2805.
- [5] J. Kunert, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [6] T. V. Andrushkevich, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, *35*, 213-259.
- [7] G. Schimanke, M. Martin, H. Vogel, H. Fueß, *XAS-Untersuchungen an Mo/V/W-Mischoxiden*, **2004**, unveröffentlichte Arbeiten.
- [8] R. Böhling, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- [9] J. C. Petzold, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [10] M. Fehlings, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [11] K. Krauß, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [12] H. Böhnke, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- [13] M. Dieterle, Dissertation, TU Berlin, **2001**.

- [14] J. Happel, *Chem. Eng. Sci.* **1978**, *33*, 1567-1568.
- [15] J. Happel, M. A. Hnatow, *Catalysis Reviews* **1972**, *6*, 221-260.
- [16] E. R. S. Winter, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1170-1175.
- [17] E. R. S. Winter, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1175-1177.
- [18] E. R. S. Winter, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, *12*, 2899-2902.
- [19] J. Happel, M. A. Hnatow, *The use of tracers to study heterogeneous catalysis*, Ann. N.Y. Acad. Sci., *213*, **1973**.
- [20] J. Happel, *Isotopic assessment of heterogeneous catalysis*, Academic Press, Orlando, Florida, **1986**.
- [21] P. Biloen, *J. Mol. Catal.* **1983**, *21*, 17-24.
- [22] T. E. Hoost, J. G. Goodwin, Jr., *A transient kinetic study of nickel-catalyzed methanation: final report.*, *Techn. Ber.*, Dep. Chem. Pet. Eng., Univ. Pittsburgh, Pittsburgh, PA, USA, **1988**.
- [23] S. L. Shannon, J. G. Goodwin, Jr., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 677-695.
- [24] C. Doornkamp, M. Clement, V. Ponec, *J. Catal.* **1999**, *182*, 390-399.
- [25] K. Klier, J. Novakova, P. Jiru, *J. Catal.* **1963**, *2*, 479-484.
- [26] V. S. Muzykantov, V. V. Popovskii, G. K. Boreskov, N. I. Mikichur, *Kinet. Katal.* **1964**, *5*, 745-748.
- [27] S. Tsuchiya, V. Ponec, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1971**, *22*, 280-282.
- [28] A. M. Efstathiou, K. Fliatoura, *Appl. Catal., B* **1995**, *6*, 35-59.
- [29] F. J. J. G. Janssen, F. M. G. van den Kerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5921-5927.

- [30] F. J. J. G. Janssen, F. M. G. van den Kerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6633-6638.
- [31] F. J. J. G. Janssen, *Kema Scientific & Technical Reports* **1988**, *6*, 1-55.
- [32] M. W. Kumthekar, U. S. Ozkan, *J. Catal.* **1997**, *171*, 54-66.
- [33] M. W. Kumthekar, U. S. Ozkan, *Appl. Catal., A* **1997**, *151*, 289-303.
- [34] *Römpf Chemie Lexikon*, 10. Aufl., CD-ROM, **1999**.
- [35] M. Agnelli, H. M. Swaan, C. Marquez-Alvarez, G. A. Martin, C. Mirodatos, *J. Catal.* **1998**, *175*, 117-128.
- [36] P. Biloen, J. N. Helle, F. G. A. Van den Berg, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1983**, *81*, 450-463.
- [37] M. Boudart, *Kinetics of Chemical Processes*, Prentice Hall, New York, **1968**.
- [38] P. Winslow, A. T. Bell, *J. Catal.* **1985**, *91*, 142-154.
- [39] E. Walter, M. Otard, J. Happel, *Appl. Catal., A* **1997**, *160*, 3-11.
- [40] D. M. Stockwell, J. S. Chung, C. O. Bennett, *J. Catal.* **1988**, *112*, 135-144.
- [41] X. Zhang, P. Biloen, *J. Catal.* **1986**, *98*, 468-476.
- [42] R. Mauti, C. A. Mims, *Catal. Lett.* **1993**, *21*, 201-207.
- [43] T. Tanaka, R. Tsuchitani, M. Ooe, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4905-4908.
- [44] M. R. Smith, U. S. Ozkan, *J. Catal.* **1993**, *142*, 116-236.
- [45] M. M. Koranne, J. Goodwin, J. G., G. Marcellin in *Proceedings, 10th International Congress on Catalysis, 1992* (Hrsg.: L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tetenyi), Akadémiai Kiadó, Budapest **1993**, S. 219-230.
- [46] M. M. Koranne, J. G. Goodwin, Jr., G. Marcelin, *J. Catal.* **1994**, *148*, 378-387.

- [47] A. Ekstrom, J. A. Lapszewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5226-5228.
- [48] A. Ekstrom, J. A. Lapszewicz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 797-799.
- [49] A. Ekstrom, J. A. Lapszewicz, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5230-5237.
- [50] L. D. Krenzke, G. W. Keulks, *J. Catal.* **1980**, *31*, 316-325.
- [51] J. R. Monnier, G. W. Keulks, *J. Catal.* **1981**, *68*, 51-66.
- [52] G. W. Keulks, Z. Yu, L. D. Krenzke, *J. Catal.* **1983**, *84*, 38-44.
- [53] G. W. Keulks, M. Y. Lo, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4768-4775.
- [54] G. W. Keulks, M. Y. Lo, Y. Zang, *Chin. Sci. Bull.* **1989**, *34*, 435-436.
- [55] D. König, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1998**.
- [56] R. Böhring, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel, *Chem.-Ing.-Techn.* **1999**, *71*, 226-230.
- [57] A. Drochner, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2002**.
- [58] K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, H. Vogel, *J. Mol. Cat. A: Chemicals* **2002**, *177*, 237-245.
- [59] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik – Lehrbuch der Technischen Chemie*, Bd. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [60] S. L. Shannon, J. G. Goodwin, Jr., *Appl. Catal., A* **1997**, *151*, 3-26.
- [61] E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **1989**.
- [62] T. V. Andrushkevich, *Kinet. and Catal.* **1997**, *38*, 266-276.
- [63] L. D. Krenzke, G. W. Keulks, A. V. Sklyarov, A. A. Firsova, M. Y. Kutirev, L. Y. Margolis, O. V. Krylov, *J. Catal.* **1978**, *52*, 418-424.

Jörg Ott  
Martin-Buber-Str. 52  
64287 Darmstadt

Darmstadt, den 15. Juli 2004

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dipl.-Ing. Jörg Ott





Jörg Ott  
Martin-Buber-Str. 52  
64287 Darmstadt

Darmstadt, den 15. Juli 2004

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dipl.-Ing. Jörg Ott



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

|                     |   |
|---------------------|---|
| Name                | Jörg Ott                                |
| Anschrift           | Martin-Buber-Str. 52<br>64287 Darmstadt |
| Geburtsdatum        | 06. 11. 1974                            |
| Geburtsort          | Basel / Schweiz                         |
| Staatsangehörigkeit | deutsch                                 |
| Familienstand       | ledig                                   |

## Schulausbildung

---

|           |  |
|-----------|--|
| 1981–1985 | Grundschule, Grenzach-Wyhlen                         |
| 1985–1991 | Gymnasium, Grenzach-Wyhlen                           |
| 1991–1994 | Gymnasium, Rheinfelden / Baden<br>Abschluss: Abitur. |

## Studium

---

|                 |  |
|-----------------|--|
| 10/1994–08/2000 | Studium der Chemie, Hauptfach Chemische Technologie<br>an der Technischen Universität Darmstadt                                      |
| 04/2000–08/2000 | Diplomarbeit<br>Thema: Partialoxidationen in überkritischen Medien<br>Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie).                          |
| seit 09/2000    | Promotion<br>am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare<br>Chemie der TU Darmstadt<br>Arbeitskreis Prof. Dr. H. Vogel |

Darmstadt, den 15. Juli 2004

Dipl.-Ing. Jörg Ott

